

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE - Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY - Freiburg i. B., K. A. HOFMANN - Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID - München, F. M. JAEGER - Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass. (U.S.A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. STOCK - Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann
in Göttingen

und

Richard Lorenz
in Frankfurt a. M.

Hunderteinundsiebzigster Band

Mit einem Porträt, 89 Figuren im Text und 4 Tafeln



1

9

2

8

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS



Inhalts-Verzeichnis.

Original-Abhandlungen.

Heft 1 und 2

(Festschrift RICHARD LORENZ.)

Ausgegeben am 13. April 1928.

	Seite
GEORG V. HEVESY und MARIE LÖGSTRUP: Die Trennung der Isotope des Kaliums. Mit einer Figur im Text. (3. Dezember 1927.)	1
W. HERZ: Über Freiraumzahlen. II. (3. Dezember 1927.)	14
ERICH HEYMANN: Die langsame Hydrolyse von Eisenchlorid. Mit 4 Figuren im Text. (3. Januar 1928.)	18
J. J. VAN LAAR: Einiges über Dampfspannungen von einheitlichen Stoffen und von binären Gemischen. Dampfdrucke von Quecksilber und Graphit. (3. Januar 1928.)	42
G. W. STEWART und M. MANNHEIMER: Molekulare Struktur und Zerstreuung von Röntgenstrahlen. Mit 7 Figuren im Text. (3. Januar 1928.)	61
A. MAGNUS: Beitrag zur Theorie des Schmelzvorganges und der spezifischen Wärme flüssiger Metalle. Mit 2 Figuren im Text. (3. Januar 1928.)	73
W. FRAENKEL, E. WENGEL und L. CAHN: Über die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen zwei flüssigen Phasen. Mit 2 Figuren im Text. (7. Januar 1928.)	82
FRANZ OPPENHEIMER: Die Veränderung der Capillaritätskonstante des Quecksilbers durch Zusatz kleiner Mengen Alkali- und Erdalkalimetall. (6. Februar 1928.)	98
E. BERL und H. BURKHARDT: Beiträge zur Kenntnis der aktiven Kieselsäuren (Silicagel). Mit 3 Kurvenblättern im Text. (13. Januar 1928.)	102
OTTO HEUSLER: Zur Kenntnis der HEUSLER'schen Legierungen. Über das Mangan-Aluminium-Kupfer. Mit 17 Figuren im Text und einer Tafel. (14. Januar 1928.)	126
A. LANDÉ: Entropie verdünnter Lösungen. (4. Februar 1928.)	143
FR. HEUSLER: Über vergütbare Mangankupferlegierungen. (Mit einem Anhang: Über die Abhängigkeit von Härte und elektrischem Leitvermögen von Alterungstemperatur und Zeit von E. DÖNNGES.) Mit 8 Figuren im Text und 2 Tafeln. (15. Februar 1928.)	146
G. FESTER und M. SCHIVAZAPPA: Versuch zur elektro-katalytischen Reduktion des Kohlenoxyds. Mit einer Figur im Text. (18. Februar 1928.)	163
WILHELM EITEL und BRUNO LANGE: Über die Lösung von Metallen in Salzschnmelzen. Mit 2 Figuren im Text und einer Tafel. (20. Februar 1928.)	168

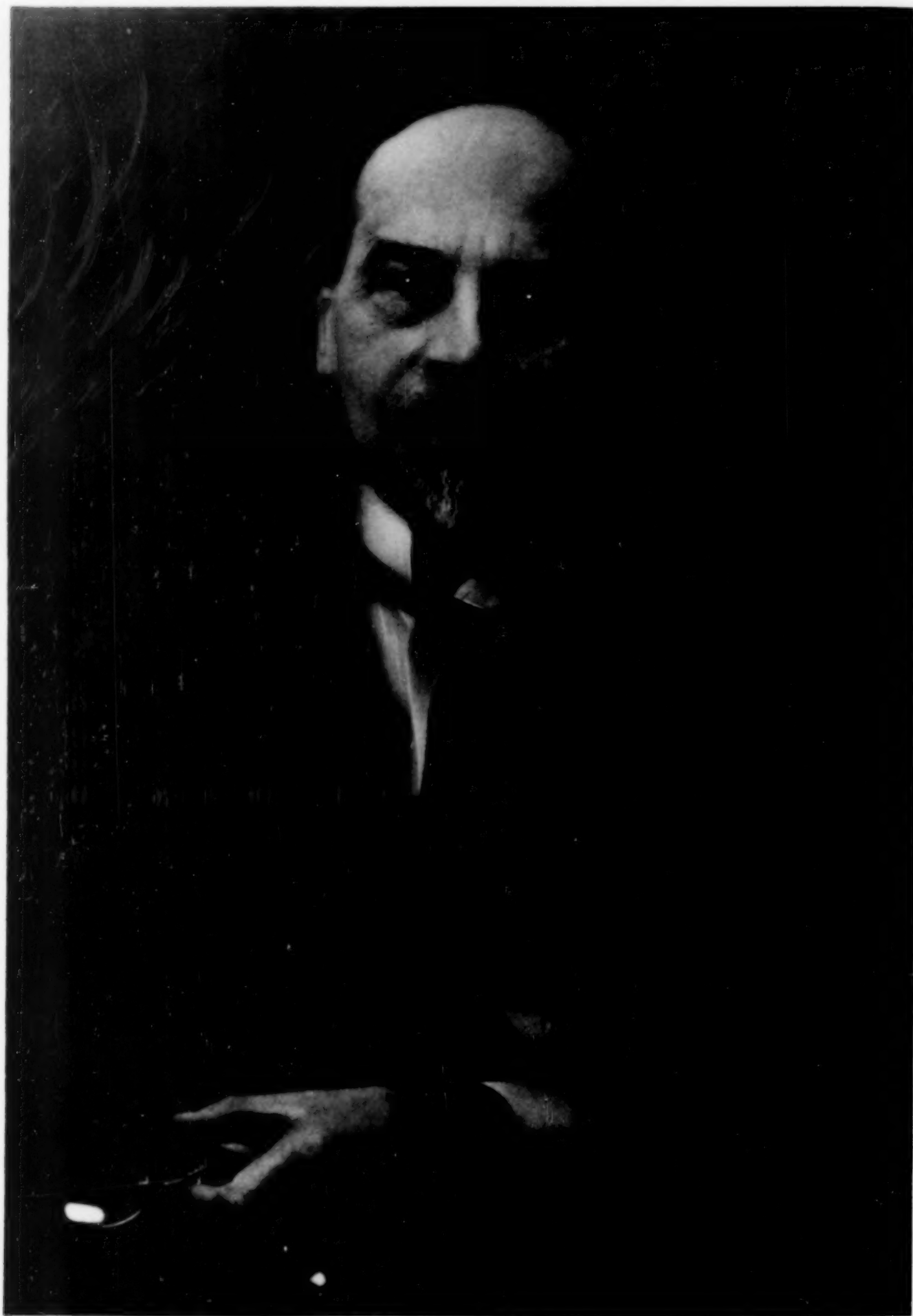
M. F. M.

Heft 3 und 4.

Ausgegeben am 12. Mai 1928.

	Seite
HERMANN REINHOLD: Über feste Ketten, insbesondere Thermoketten fester Elektrolyte. Mit 15 Figuren im Text. (27. Februar 1928.)	181
C. BENEDICKS und H. LÖFQUIST: Zur Frage der Löslichkeit des Sauerstoffs in Eisen bzw. in Eisenoxydul (Oxoferrit, Wüstit). Mit 2 Figuren im Text. (20. Januar 1928.)	231
RUDOLF SCHENCK und TH. DINGMANN: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen. VI. Mit 5 Figuren im Text. (28. Februar 1928.)	239
RICHARD LORENZ und GEORG SCHULZ: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 10. Versuche zur Darstellung von schmelzflüssigen Gleichgewichten mit Aluminium als einer Komponente. (22. Februar 1928.)	258
KARL JELLINEK und GEORG VON PODJASKI: Über das heterogene Gleichgewicht zwischen Metallchloriden und Schwefelwasserstoff, bzw. Metallsulfiden und Chlorwasserstoff bei höheren Temperaturen. Mit 5 Figuren im Text. (25. Februar 1928.)	261
KARL JELLINEK und LEON ZUCKER: Über das heterogene Gleichgewicht: $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2\text{HBr}$ bei höheren Temperaturen. Mit 2 Figuren im Text. (25. Februar 1928.)	271
K. C. SEN: Wichtige Faktoren bei der Untersuchung der Adsorption aus Lösungen. (29. November 1927.)	275
N. J. NIKITIN und W. J. JURJEW: Absorption des Ammoniaks, der Kohlensäure, der Benzol- und Acetondämpfe durch Gele des TiO_2 und SnO_2 . Mit einer Figur im Text. (1. Februar 1928.)	281
A. MICKWITZ: Selenzellen als Colorimeter. Mit 4 Figuren im Text. (14. Februar 1928.)	285
G. LINCK und E. KORINTH: Über Diffusionsringe und Kristallisationshöfe. Mit einer Figur im Text. (1. März 1928.)	312
W. GEISS und J. A. M. VAN LIEMPT: Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die spezifische Wärme. (17. Februar 1928.)	317
GUSTAV F. HÜTTIG und EBERHARD VON WITTGENSTEIN: Zur Kenntnis des Systems Aluminiumoxyd/Wasser. Mit einer Figur im Text. (22. Februar 1928.)	323
R. FRICKE und L. HAVESTADT: Die Kristallstruktur des Quecksilbercyanides. (27. Februar 1928.)	344
L. HAVESTADT: Die Struktur des $\text{Be}(\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (27. Februar 1928.)	351
RICHARD LORENZ, W. FRAENKEL und PAUL WOLFF: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 11. Zinn, Cadmium, Zinnchlorür, Cadmiumchlorid. Mit einer Figur im Text. (23. Februar 1928.)	355
G. TAMMANN und C. KRÖGER: Über das angebliche Leuchten von Flüssigkeiten bei ihrer adiabatischen Kompression. Mit 2 Figuren im Text. (3. März 1928.)	364
G. TAMMANN und J. SCHNEIDER: Das Anlaufen des Palladiums beim Erhitzen in Luft und bei anodischer Polarisation. Mit 3 Figuren im Text. (3. März 1928.)	367
ERWIN BIRK: Zu der Bemerkung von G. A. BARBIERI und F. CALZOLARI über Kobaltfluoridhydrat	372
Register der Bände 169, 170, 171	373





Richard Lorens

FESTSCHRIFT

R I C H A R D L O R E N Z

Z U M 65. G E B U R T S T A G E

VON SEINEN SCHÜLERN
UND MITARBEITERN
GEWIDMET

MIT EINEM PORTRÄT, 147 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 4 TAFELN



1

9

2

8

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS

FESTSCHRIFT

R I C H A R D L O R E N Z

Z U M 65. G E B U R T S T A G E

V O N S E I N E N S C H Ü L E R N
U N D M I T A R B E I T E R N
G E W I D M E T

MIT EINEM PORTRÄT, 147 ABBILDUNGEN IM TEXT UND 4 TAFELN



1

9

2

8

LEIPZIG / VERLAG VON LEOPOLD VOSS

HOCHVEREHRTER

HERR PROFESSOR!

Nach langer und von schönsten Erfolgen gekrönter Tätigkeit als Forscher und Lehrer feiern Sie heute Ihren 65. Geburtstag, zu dem wir, Ihre Schüler und Mitarbeiter, Sie von ganzem Herzen beglückwünschen.

Wir verdanken Ihnen das Höchste, was ein akademischer Lehrer seinen Jüngern vermitteln kann: Ehrfurcht vor der Wissenschaft, Liebe und Hingabe in ihrem Dienste und Begeisterung für ihre Erfolge. Durch die Kraft Ihrer Persönlichkeit haben Sie das Feuer, das in Ihnen brennt, auch in uns entzündet.

In dankbarer Verehrung bringen wir Ihnen, akademischer Sitte gemäß, diesen Festband als anspruchslose Gabe dar.

13. April 1928

H. ADLER, Frankfurt a. M. / H. BECKER, Saarbrücken /
E. BERGHEIMER, Höchst / E. BERL, Darmstadt / A.
BINZ, Berlin-Wilmersdorf / L. CAHN, Berlin-Char-
lottenburg / W. M. CLARK, Cleveland / H. DANZ,
Frankfurt a. M. / J. EGLI, Berlin / W. EITEL, Berlin-
Dahlem / G. FESTER, Santa Fe / R. FÖLLEN, Kap-
stadt / W. FRAENKEL, Frankfurt a. M. / L. FRE-
SENIUS, Wiesbaden / Frau M. WEINSTEIN-GANZ,
Hamburg / F. GILLER, Oppau / W. GOEZ, Frank-

furt a. M. / E. GRAU, Frankfurt a. M. / W. HAAG,
 Ludwigshafen / G. HAEGERMANN, Berlin-Karlshorst /
 J. HARTMANN, Rudolstadt / H. HEINZ, Flörsheim /
 W. HERZ, Breslau / F. HEUSLER, Dillenburg /
 O. HEUSLER, Ludwigshafen / G. von HEVESY,
 Freiburg / E. HEYMANN, Frankfurt a. M. / F. HOD-
 LER, Mannheim / A. HOECHBERG, Frankfurt a. M. /
 H. HUBER, Köln a. Rh. / K. ILLIG, Berlin-Wilmers-
 dorf / I. JACOBY, London / W. KÄLBERER, Lud-
 wigshafen / H. F. KALMUS, Brookline / F. KAUF-
 LER, München / H. KLAUER, Offenbach a. M. /
 J. J. van LAAR, Tavel sur Clarens / A. LANDÉ, Tü-
 bingen / E. LAUBER, Rorschach / A. MAGNUS, Frank-
 furt a. M. / M. MÄNDLEN, Geisenheim / M. MANN-
 HEIMER, Jowa City / G. MEDER, Höchst a. M. / Frau
 E. MEDER-SCHMIDT, Höchst a. M. / Frau M. MAIER-
 WORMSER, Frankfurt a. M. / F. MICHAEL, Frank-
 furt a. M. / W. MICHAEL, Ludwigshafen / E. MOHR,
 Essen / W. NEU, Saarbrücken / F. OPPENHEIMER,
 Frankfurt a. M. / PH. OSSWALD, Hofheim i. T. / A.
 OTTO, Frankfurt a. M. / Frau H. OVERBECK-
 QUINCKE, Frankfurt a. M. / C. PFAUNDLER, Oppau
 (Pfalz) / H. POHLE, Hannover / I. POSEN, Frank-
 furt a. M. / P. H. PRAUSNITZ, Jena / H. REICH,
 Ludwigshafen / W. REINDERS, Delft / L. REINER,
 Pecs / H. ROTH, Frankfurt a. M. / J. F. SACHER,
 Düsseldorf / E. SAUTER, Frankfurt a. M. / P. SCHAL-
 LER, Westeregeln / E. SCHEUER, Frankfurt a. M. /
 A. SCHEUERMANN, Ludwigshafen / G. SCHICHEL,
 Frankfurt a. M. / G. SCHULZ, Frankfurt a. M. / H. S.
 SCHULTZE, Griesheim / E. SEYB, Neu Rössen / J.
 SILBERSTEIN, U. S. A. / K. SNIPISCHSKY, Frank-
 furt a. M. / J. SPANNER, Westeregeln / A. STERN,
 Karlsruhe / Frau E. SUCHY, Bitterfeld / R. SUCHY,
 Bitterfeld / R. TAUSSIG, Wien / M. THOMPSEN,
 Ohio U. S. A. / A. VOIGT, Frankfurt a. M. / H. WE-
 BER, Griesheim a. M. / H. WEHRLIN, Berlin-Lichter-
 felde / E. WENGEL, Frankfurt a. M. / J. WESTEN-
 BERGER, Fulda / W. WIEDBRAUCK, Ammendorf /
 M. WIRGIN, Wiesbaden / P. WOLFF, Karlsruhe

Die Trennung der Isotope des Kaliums.

VON GEORG V. HEVESY UND MARIE LÖGSTROP.

Mit einer Figur im Text.

Nachdem BRÖNSTED und einem von uns die partielle Trennung der Isotope des Quecksilbers und des Chlors nach der Methode der idealen Destillation gelungen war¹⁾, wurde bald darauf die Trennung der Isotope des Kaliums in Angriff genommen. Die Versuche scheiterten zunächst an experimentellen Schwierigkeiten; nach einer kürzeren oder längeren Versuchsdauer zerbrach die verwickelte Glasapparatur an einer oder anderer Stelle, das Kalium wurde oxydiert und konnte keiner weiteren Destillation unterworfen werden. Diese Schwierigkeiten, sowie anderweitige Inanspruchnahme bewirkten zunächst eine Unterbrechung der Untersuchung, die zu einem späteren Zeitpunkt von den Verfassern wieder aufgenommen wurde.

Nach Untersuchungen ASTON's ist das Kalium ein Mischelement, das zu rund 95% aus K_{39} und zu 5% aus K_{41} besteht. Da das Kalium eine wenig intensive, doch ziemlich harte β -Strahlung aussendet, ergibt sich die Frage, welches Kaliumisotop die radioaktive Strahlung emittiert. Da etwaige weitere Isotope, deren Konzentration im Mischelement 0,1% unterschreitet, mit Hilfe der massenspektrographischen Methode nicht nachgewiesen werden können, dürfte auch die Möglichkeit, daß ein noch unbekanntes Isotop die radioaktiven Strahlen aussendet, nicht außer acht gelassen werden. Um die obige Frage beantworten zu können, haben wir unsere Trennungsversuche unternommen.

Das Prinzip des Verfahrens.

Das Prinzip des Verfahrens beruht auf der Überlegung, daß, wenn man eine aus einem Isotopengemisch bestehende Flüssigkeit auf die Weise destilliert, daß man die Atome (Moleküle), welche die flüssige Phase einmal verlassen haben, daran verhindert, auch nur vorübergehend, dorthin zurückzukehren, eine partielle Trennung der

¹⁾ J. N. BRÖNSTED u. G. v. HEVESY, *Nature* 106 (1920), 144; 107 (1921), 169; *Z. phys. Chem.* 99 (1921), 189.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 171.

Isotope erzielt werden kann. Die Trennung wird dadurch erreicht, daß in der Zeiteinheit vom leichteren Isotop mehr aus der flüssigen Phase austritt als vom schwereren; das Verhältnis der ausgetretenen Atome ist dann gleich $\frac{v_2}{v_1} = \sqrt{\frac{M_1}{M_2}}$, wo der Index 1 sich auf das schwerere Isotop bezieht, und v die Verdampfungsgeschwindigkeit, M das Molekulargewicht bedeutet. Um eine Rückkehr der verdampften Atome zu verhindern, werden sie am zweckmäßigsten auf einer kalten Fläche ausgefroren. Die Methode setzt voraus, daß die mittlere freie Weglänge nicht kürzer ist als die Entfernung zwischen der Flüssigkeitsoberfläche und der kalten Fläche. Nebst der Abwesenheit fremder Gase muß deshalb bei nicht zu hoher Temperatur, d. h. bei mäßigem Kaliumdampfdruck gearbeitet werden und den Destillationsweg muß man möglichst kurz wählen. Der letztere betrug bei unseren Versuchen stets weniger als 1 cm und oft nur 1—2 mm. Um eine Weglänge zu erhalten, welche der letzt erwähnten Größe entspricht, müßte der Kaliumdampfdruck weniger als 0,01 mm betragen. Übrigens zeigten die Erfahrungen, die wir bei der Quecksilberdestillation machten, daß, auch wenn die Weglänge nur noch ein Zehntel des obigen Betrages erreicht, sich noch eine recht gute Trennungsausbeute erzielen läßt. Die Destillation des Kaliums sollte sich entsprechend auch noch bei einem Dampfdruck von weniger als 0,1 mm durchführen lassen. Den Dampfdruck des Kaliums ermittelten wir aus der überdestillierten Menge, die durch Verfolgung der Höhe des Niveaus des geschmolzenen Kaliums bestimmt werden konnte, auf Grund der bekannten Formel von KNUDSEN, wonach der in bar ausgedrückte Dampfdruck:

$$p = \frac{\bar{G} \sqrt{\frac{T}{M}}}{43,7 \cdot 10^{-6}}$$

ist, wo G die durch 1 cm² in der Zeiteinheit hinübertretende Menge, T die absolute Temperatur und M das Molekulargewicht bedeutet. Die Verdampfung von $\frac{1}{10}$ g Kalium pro Stunde und Quadratcentimeter, also das Sinken des Kaliumniveaus um etwa 1 mm pro Stunde, entspricht nach der obigen Formel einem Dampfdruck von $4 \cdot 10^{-3}$ mm. Diesem Dampfdruck des Kaliums entspricht auf Grund der Messungen von EDMONDSON und EGERTON¹⁾ eine Temperatur von 160°.

¹⁾ *Proc. Roy. Soc.* **113** (1926), 520.

Die Apparatur.

Bei unseren früheren Versuchen verwendeten wir Apparaturen, die aus Jenaglas gebaut waren, von denen einzelne die Lebensdauer von einigen Monaten erreicht haben, dann aber versagten. Später gingen wir dazu über, Pyrexglas zu verwenden; dieses dickwandige Glas zeigte sich mechanisch sehr widerstandsfähig und hielt auch in wunderbarer Weise die unten näher beschriebene, ungewöhnlich starke thermische Beanspruchung aus. Fig. 1 zeigt die zuletzt verwendete Apparatur, die bei *H* mit einem Pumpenaggregat, bestehend aus einer Geisslerröhre, einem mit flüssiger Luft gefüllten Ausfriergefäß, Quarz-Volmerpumpe und Kapselpumpe, verbunden war. Die vorher sorgfältig gereinigte und getrocknete Apparatur

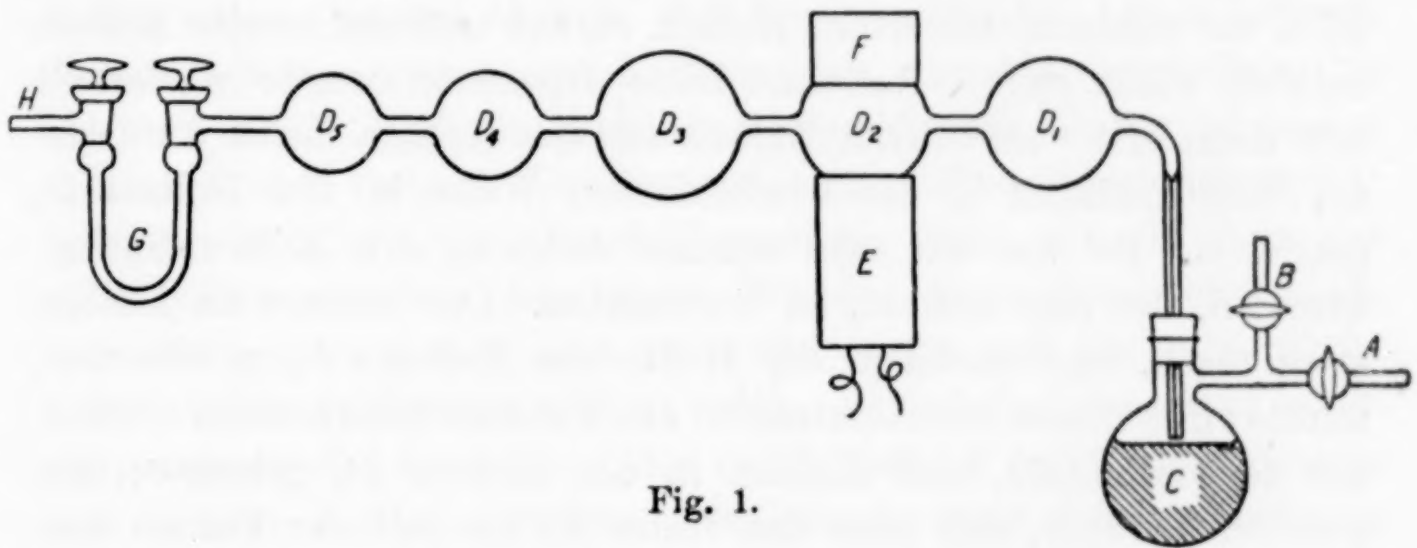


Fig. 1.

wurde mehrere Tage lang auf etwa 300° erwärmt, um die an den Wänden absorbierte Wasserhaut zu entfernen, wobei die Hochvakuumpumpe ständig in Tätigkeit war. Dies war auch während der Destillation des Kaliums der Fall, hauptsächlich um die kleinen Wasserstoffmengen zu entfernen, die zum Teil von der langsamen Zersetzung der letzten im Kalium aufgelösten Kaliumhydridspuren herrührten, und teilweise davon, daß in die Glaswand hineindiffundierendes Kalium aus dem dort angetroffenen eingeschlossenen Wasser Wasserstoff frei machte. Das Füllen des Apparats mit Kalium geschah folgendermaßen: Etwa 1 kg käufliches Kalium in Stangen wurde im Stickstoffstrom in einen 2-Literkolben gefüllt, der Kolben evakuiert, und durch gelindes, später stärkeres Erhitzen die anhaftenden Kohlenwasserstoffe durch Destillation entfernt. Nach Erstarren des Kaliums wurde der Kolben wieder mit Stickstoff gefüllt. Der Kolben, der nunmehr mit massivem Kalium gefüllt war, wurde mit einem anderen 1 Liter fassenden Kolben,

mit Hilfe eines Stahlcapillarenhebers, verbunden; beide Kolben waren mit einem Gummistopfen verschlossen, der durchbohrt war, um die Stahlcapillare durchführen zu können. Die Kolben, welche dieselbe Form hatten wie der Kolben *ABC* der Fig. 1 wurden nach Öffnen des Hahnes *A* evakuiert und dann das Kalium geschmolzen. Jetzt wurde, ohne das Vakuum zu unterbrechen, der lange Schenkel des Hebers in das geschmolzene Kalium bis nahe zum Boden hin gesenkt und der Hahn *A* geschlossen. Durch Öffnen des Hahnes *B*, der mit einem reinen Stickstoff enthaltenden Behälter verbunden war, wurde Stickstoff in den ersten Kolben eingeleitet; ein Stickstoffdruck weniger Zentimeter genügte, um das geschmolzene Kalium in den zweiten Kolben hinüber zu treiben. Bei dieser Überführung des Kaliums durch eine Capillare von 1 mm Durchmesser blieb die Schlacke im ersten Kolben zurück und der zweite Kolben enthielt recht reines Kalium. Diese Operation wurde wiederholt und dann erst vom dritten Kolben aus das Kalium durch die Glascapillare hindurch in der beschriebenen Weise in den Kolben *D*₁ getrieben. Es war ein sehr schöner Anblick, den Kalium-Springbrunnen, der hier auftrat, zu beobachten. Das Niveau im Kolben stieg rasch, und nachdem die Hälfte des Kolbens *D*₁ gefüllt war, mußte ein weiteres Herüberströmen des Kaliums unterbunden werden, um zu verhindern, daß Kalium in den Kolben *D*₂ gelangte; dies geschah dadurch, daß man den Hahn *A*, der mit der Pumpe verbunden war, im richtigen Augenblick öffnete und den Stickstoffdruck oberhalb von *C* so lange verminderte, bis das Kaliumniveau bis zur Mitte der 30 cm langen Capillare von 1 mm Durchmesser gesunken war. Jetzt ließ man das Kalium erstarren und schmolz die Capillare zu, worauf der Kolben *ABC* entfernt werden konnte. Der nächste Schritt war die weitere Reinigung des Kaliums durch Destillation. Der verschiebbare elektrische Ofen ist mit *E* bezeichnet, *F* ist ein Asbestzylinder, der mit fester Kohlensäure gefüllt wurde; es sammelte sich das Kalium beim Destillieren in der oberen Kugelhälfte von *D*₁ an. Um das nunmehr durch Destillation gereinigte Kalium in die obere Hälfte von *D*₂ hinüber gießen zu können, mußte die Apparatur vom Pumpenaggregat getrennt werden können. Dies war dadurch ermöglicht, daß Apparatur und Aggregat mit Hilfe eines Schliffes verbunden waren, der ebenso gebaut war, wie ein Quecksilberschliff, jedoch statt mit Quecksilber mit einer 3 cm hohen und 2 cm breiten Ramsayfettschicht gedichtet war. Um die Glasapparatur abschließen zu können, waren bei *G* zwei Hähne an-

gebracht. Die Hähne waren gleichfalls statt mit Quecksilber mit dickem Ramsayfett geschützt, und G wirkte gewissermaßen als Vorvakuum für das Hochvakuum der Apparatur. Wie die Prüfung mit der Geisslerröhre ergab, hielt auch das Vorvakuum ausgezeichnet dicht.

Der nächste Schritt war die Überführung des Kaliums aus der oberen Hälfte des Kolbens D_2 in die untere durch Schmelzen des Metalles, nachdem vorher das Kugelsystem, nach Schließen der Hähne bei G und Abtrennung vom Pumpenaggregat, umgestülpt worden war. Das Kalium wurde dann in D_2 destilliert, aus der oberen Hälfte von D_2 in die obere Hälfte von D_3 hinübergelassen, und das geschmolzene Metall auf dieselbe Weise wie im Kolben D_2 in die untere Hälfte von D_3 gebracht. Jetzt konnte mit der idealen Destillation begonnen werden. Bei dieser empfanden wir es störend, daß der Weg, welchen die Kaliumatome zurücklegen mußten, bis sie von der Flüssigkeitsoberfläche zur gekühlten oberen Glaswand gelangt waren, mehrere Zentimeter betrug. Diese Schwierigkeit trat bei der Trennung der Quecksilberisotope nicht auf, da dort das Quecksilber zwischen den beiden Wänden einer Dewarflasche angebracht werden konnte und somit die warme und die kalte Fläche konzentrisch angeordnet waren; infolge der großen thermischen Beanspruchung des Glases und der Gefährlichkeit der Explosion einer mit heißem Kalium gefüllten Dewarflasche kam diese Anordnung bei unseren jetzigen Versuchen nicht in Betracht. Die Schwierigkeit konnte folgendermaßen behoben werden: Der Apparat wurde umgestülpt und man ließ an der oberen Hälfte von D_2 Kalium in die obere Hälfte von D_3 hinüberfließen; jetzt war sowohl die untere wie die obere Hälfte von D_3 mit Kalium gefüllt und der vorhandene Zwischenraum betrug nur einige Millimeter, dieser wurde stets unter 1 cm gehalten. Jetzt wurde das Kalium in der unteren Hälfte der Kugel geschmolzen, während die obere Hälfte, ständig mit fester Kohlensäure bedeckt, als Kühlfläche diente. Um den Gang der Destillation verfolgen zu können, sorgten wir durch Anbringen eines ganz kleinen beweglichen und seitlich angebrachten elektrischen Heizkörpers, daß der im Laufe der Destillation nach unten wandernde Zwischenraum zwischen dem festen und flüssigen Kalium an einer Stelle ständig durchsichtig blieb. Es war dies notwendig, um die Destillationsgeschwindigkeit verfolgen zu können. Die großen, oft einige Zentimeter langen Kaliumkristalle und der glänzende Kaliumspiegel boten ein fesselndes Bild. Das Sinken des Kalium-

spiegels hat nur in wenigen Fällen 1 mm in der Stunde überschritten, der Dampfdruck des Kaliums hat daher nur selten $\frac{1}{50}$ mm überstiegen und war in den meisten Fällen wesentlich weniger.

Das Regulieren der Verdampfungsgeschwindigkeit wurde insbesondere dann schwierig, wenn das Kaliumvolumen auf wenige Kubikzentimeter eingeschrumpft war; der auch nach unten verschiebbare Heizofen mußte dann sorgfältig überwacht werden; auch mußte darauf besonders geachtet werden, daß kein „Kurzschluß“ zwischen dem flüssigen und dem festen Kalium entstand. Nachdem die Destillation beendet war, mußte der wenige Kubikzentimeter betragende Rückstand (vgl. weiter unten) in den Kolben D_4 übergeführt werden. Dies erfolgte folgendermaßen: Der Apparat wurde umgestülpt und das gesamte überdestillierte Kalium geschmolzen, wobei darauf besonders geachtet werden mußte, daß der kleine Rückstand fest blieb; das geschmolzene Kalium wurde jetzt in D_2 gebracht. Bevor der Rückstand in D_4 gebracht wurde, mußte derjenige Teil der Glaswand, der vom Rückstand nach D_4 führte, von den kleinen anhaftenden Kaliummengen befreit werden, um eine Verunreinigung des „schweren“ Kaliums mit gewöhnlichem zu vermeiden; diese Reinigung geschah zum Teil durch Erhitzen der Glaswand mit einer Flamme, während der Rückstand mit fester Kohlensäure gekühlt wurde. Nachdem der Rückstand in D_4 untergebracht war, wurde das Kalium von D_2 wieder in D_3 gebracht und der Vorgang wiederholt. Es wurden so insgesamt 25 g „schweres“ Kalium gesammelt, die dann Herrn Professor HÖNIGSCHMID zwecks Atomgewichtsbestimmung übersandt worden sind.

Die Trennungsausbeute.

Bezeichnen wir die Zahl der zu Beginn vorhandenen Atome von K_{39} mit N_1 , die von K_{41} mit N_2 , ihre Atomgewichte mit M_1 bzw. M_2 und ¹⁾ verdampften von ersterem n_1 , vom zweiten n_2 , so gilt die Gleichung:

$$\frac{dn_1}{dn_2} = \frac{(N_1 - n_1) \sqrt{M_1}}{(N_2 - n_2) \sqrt{M_2}}.$$

Ihre Integration liefert:

$$\ln \frac{N_1 - n_1}{N_1} = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \ln \frac{N_2 - n_2}{N_2}.$$

Dies kann auch in der Form geschrieben werden:

$$\ln \left(1 - \frac{n_1}{N_1} \right) = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \ln \left(1 - \frac{n_2}{N_2} \right). \quad \text{I}$$

¹⁾ J. N. BRÖNSTED und G. v. HEVESY, Z. phys. Chem. 99 (1921), 189.

Wir setzen:

$$\frac{N_1}{N_1 + N_2} = \alpha \quad \text{und} \quad \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \alpha + \delta.$$

δ ist demnach das gesuchte Maß der Anreicherung des leichteren Isotops im Destillat bzw. des schweren in der Remanenz. Es ergibt sich:

$$N_1 = \alpha (N_1 + N_2) = \frac{\alpha}{\beta} (n_1 + n_2)$$

und

$$\frac{n_1}{N_1} = \frac{\beta}{\alpha} \frac{n_1}{n_1 + n_2} = \frac{\beta}{\alpha} (\alpha + \delta) \quad \text{II}$$

ferner

$$N_2 = (1 - \alpha) (N_1 + N_2) = \left(\frac{1 - \alpha}{\beta} \right) (n_1 + n_2)$$

und

$$\frac{n_2}{N_2} = \frac{\beta}{1 - \alpha} \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{\beta}{1 - \alpha} (1 - \alpha - \delta) \quad \text{III}$$

II und III in I eingesetzt liefert:

$$\ln \left(1 - \frac{\beta}{\alpha} (\alpha + \delta) \right) = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \ln \left[1 - \frac{\beta}{1 - \alpha} (1 - \alpha - \delta) \right]$$

oder

$$\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} \ln \left(1 + \frac{\beta \delta}{(1 - \alpha)(1 - \beta)} \right) - \ln \left(\frac{1 - \beta \delta}{\alpha(1 - \beta)} \right) = \left(\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} - 1 \right) \ln \frac{1}{1 - \beta}. \quad \text{IV}$$

Ist die rechte Seite der Gleichung genügend klein, wie das bei unseren Versuchsergebnissen der Fall war, so läßt sich die linke Seite durch Entwicklung des Log. folgendermaßen schreiben:

$$\frac{\beta \delta}{1 - \beta} \left(\frac{1}{1 - \alpha} + \frac{1}{\alpha} \right) \quad \text{oder} \quad \frac{\beta \delta}{\alpha(1 - \alpha)(1 - \beta)},$$

wobei $\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = 1$ gesetzt ist, was eine Vernachlässigung von derselben (oder kleineren) Größenordnung bedeutet wie die obige.

So ergibt sich

$$\delta = \frac{\alpha(1 - \alpha)(1 - \beta)}{\beta} \left(\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} - 1 \right) \ln \frac{1}{1 - \beta}.$$

Bei größeren Werten von δ , wo die obige Vernachlässigung nicht mehr statthaft ist, setzt man auf der linken Seite von IV

$\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} = 1$ und bezeichnet die rechte Seite mit k , so ergibt sich:

$$\frac{1 + \frac{\beta \delta}{(1 - \alpha)(1 - \beta)}}{1 - \frac{\beta \delta}{\alpha(1 - \beta)}} = e^k; \quad k = \left(\sqrt{\frac{M_2}{M_1}} - 1 \right) \ln \frac{1}{1 - \beta},$$

woraus

$$\delta = \frac{-1 + e^k}{\frac{\beta}{\alpha(1 - \beta)} \left(e^k + \frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)}$$

oder

$$\delta = \frac{\alpha(1 - \beta)}{\beta} \frac{e^k - 1}{e^k + \frac{\alpha}{1 + \alpha}}$$

folgt.

Unter der Voraussetzung, daß das Atomgewicht des Kaliums 39,104 beträgt¹⁾, daß demnach im Mischelement Kalium 5,2% K_{41} vorhanden sind, berechnen sich für den Gehalt an K_{41} unserer Fraktionen die folgenden Werte:

Versuch	Volumen der Remanenz	$\frac{N_2 - n_2}{N_2}$	Gehalt der Remanenz an K_{41}
I	15 cm ³	$\frac{1}{20}$	5,57 %
II	3	$\frac{1}{80}$	5,73
III	0,5	$\frac{1}{500}$	5,99
IV	1	$\frac{1}{250}$	5,89
V	2	$\frac{1}{125}$	5,83
VI	2	$\frac{1}{125}$	5,83
VII	2	$\frac{1}{125}$	5,83
VIII	1,5	$\frac{1}{170}$	5,86
IX	1	$\frac{1}{250}$	5,89

woraus sich für den durchschnittlichen Gehalt unserer Remanenzen, die alle vereinigt worden sind, an K_{41} 5,69% berechnet. Hätten wir demnach die theoretische Trennungsausbeute erzielt, so sollte das Atomgewicht unseres schweren Kaliums 39,1138 betragen, also um 0,0098 größer sein als das des gewöhnlichen Kaliums, das ja 39,104 beträgt.

Es sei noch erwähnt, daß wir deshalb beim Versuch I 15 cm³ Remanenz entfernt haben, weil wir diese und spätere analoge Fraktionen weiter destillieren wollten; infolge Störungen in unserer Appa-

¹⁾ O. HÖNIGSCHMID u. J. GOUBEAU, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **163** (1927), 93.

ratur haben wir indessen unseren Plan geändert, möglichst kleine Remanenzen erzeugt und auf deren weitere Destillation verzichtet.

Das Destillat, das leichte Kalium, haben wir nicht untersucht, die Änderung, welche das Atomgewicht des letzteren erfuhr, betrug nur $\frac{1}{80}$ Teil der Änderung unserer Remanenz und auch diese geringe Änderung erlitt noch eine weitere Verminderung durch Zufuhr frischer Kaliummengen aus dem Nachbarkolben. Es erschien uns deshalb hoffnungslos, einen Unterschied zwischen unserem Destillat und dem gewöhnlichen Kalium feststellen zu können.

Das Atomgewicht des schweren Kaliums.

HÖNIGSCHMID und GOUBEAU hatten bereits früher das Atomgewicht von Kaliumfraktionen bestimmt, welche Versuchen entstammten, die frühzeitig abgebrochen werden mußten. Diese Kaliumproben hatten dasselbe Atomgewicht wie das gewöhnliche Kalium. Denselben Wert fanden die Genannten für eine Kaliumprobe, welche den Rückstand zahlreicher Destillationen darstellte. Diese Destillationen waren so ausgeführt worden, daß wir das Kalium wiederholt im Hochvakuum destillierten und das Kolbensystem dann abgeschmolzen haben, ein Verfahren, das wir deshalb gewählt hatten, um das ununterbrochene Pumpen während der gesamten Destillationsdauer zu umgehen. Bei einem ständigen Pumpen läßt es sich nämlich nur sehr schwer vermeiden, daß die Pumpe, wenn auch nur ganz vorübergehend, nicht versagt; ein solches Versagen bedeutet jedoch eine verhängnisvolle Oxydation der Kaliumoberfläche, deren weitgehende Reinheit eine der Vorbedingungen des Gelingens der Trennung ist. Erst nach dem negativen Ergebnis des zuletzt beschriebenen Versuches haben wir uns dann entschlossen, während der gesamten Destillationszeit die Quecksilberstrahlpumpe zu betätigen. Das so erzielte hohe Vakuum, sowie die kurze Strecke zwischen der verdampfenden und der kondensierten Oberfläche ermöglichten dann, wie gleichfalls eine Atomgewichtsbestimmung von HÖNIGSCHMID und GOUBEAU ergab, die Durchführung einer partiellen Trennung der Kaliumisotope. Sie fanden für das schwere Kalium unseres letzten Versuches das Atomgewicht 39,109, also einen um 0,005 Einheiten höheren Wert als für das gewöhnliche Kalium. Der auf Seite 8 berechnete Wert beträgt 39,1148, wir haben demnach etwas über 50% der theoretischen Ausbeute erreicht. Berücksichtigt man die großen experimentellen Schwierigkeiten, so muß diese Ausbeute als durchaus zufriedenstellend betrachtet werden. Trotz der größten Sorgfalt gelingt es nämlich nicht, eine Kaliumoberfläche

so rein zu halten wie etwa eine Quecksilberoberfläche. Die Reinheit der Oberfläche ist aber eine der Vorbedingungen der Ausführung der idealen Destillation, die ja darauf beruht, daß sich der Unterschied in den Molekulargeschwindigkeiten der Isotope in der Geschwindigkeit, mit welcher die Verdampfung erfolgt, geltend macht. Eine Verunreinigung der Oberfläche ist geeignet, den Unterschied in den Verdampfungsgeschwindigkeiten auszulöschen.

Die Radioaktivität des schweren Kaliums.

Um die Radioaktivität unseres schweren Kaliums mit der von gewöhnlichem Kalium zu vergleichen, versuchten wir zunächst, Aktivitätsmessungen mit einem Goldblattelektroskop auszuführen. Nach zahlreichen Versuchen ist es uns gelungen, im erst vor kurzem eröffneten Kopenhagener Institut zylindrische Elektroskope zu bauen, deren natürlicher Abfall nicht größer war als die Aktivität des gemessenen Kaliumchlorids. Dieses war dicht unterhalb des zylindrischen β -Elektroskops untergebracht, das unten mit einer Aluminiumfolie von 50μ Dicke verschlossen war. 10 g KCl kamen pulverisiert in einer Schale von 12 cm Durchmesser zur Messung. Das Elektroskop hatte gleichfalls einen Durchmesser von 12 cm und eine Höhe von 15 cm. Im radioaktiv verseuchten Freiburger Institut war die Isolation unserer Elektroskope wesentlich schlechter. Wir haben uns deshalb entschlossen, Versuche mit einem HOFFMANN'schen Vakuumelektrometer anzustellen. Durch das große Entgegenkommen des Herrn Professor HOFFMANN, für das ihm auch an dieser Stelle gedankt sei, konnte Herr Dr. M. BILTZ die Messungen in seinem Laboratorium in Königsberg ausführen.¹⁾ Zur Verwendung kamen gewöhnliches und unser schweres KCl, beide wurden uns freundlicherweise von Herrn Professor HÖNIGSCHMID übersandt, dem auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei. Die Messungen mit diesem Instrument, dessen natürlicher Abfall nur $\frac{1}{4}$ der Aktivität des Kaliumchlorids betrug, von welchem je 2 g zur Verwendung kamen, ergaben, daß unser schweres Kaliumchlorid um $4,2 \pm 0,8\%$ aktiver ist als das gewöhnliche Kalium.

Folgende Zusammenstellung zeigt den zu erwartenden Unterschied in der Aktivität des schweren und des gewöhnlichen Kaliums unter der Voraussetzung, daß die Aktivität des Kaliums vom Isotop 39, 41 bzw. von hypothetischen Isotopen 40, 42 bzw. 43 her-

¹⁾ Näheres über diese Messungen teilen M. BILTZ und H. ZIEGERT in der *Phys. Zeitschr.* mit.

rührt, auf Grund des von HÖNIGSCHMID und GOUBEAU ermittelten Atomgewichtsunterschieds von $0,005 \pm 0,001$.

Atomgewicht des aktiven Isotops:	Zu erwartender Aktivitätsunterschied:
39	- 0,2%
40	+ 4,8 $\frac{1}{2} \sqrt{2}$
41	+ 4,8
42	+ 4,8 $\cdot \sqrt{1,5}$
43	+ 4,8 $\cdot \sqrt{2}$

Da wir ja einen Aktivitätsunterschied von + 4,2% gefunden haben, kann jedenfalls das Isotop 39 nicht für die Radioaktivität des Kaliums verantwortlich gemacht werden, und noch weniger ein hypothetisches leichteres Isotop; was die übrigen Möglichkeiten betrifft, so scheiden zunächst 42, 43 und etwaige schwerere Isotope aus. Von 40 und 41 liegt 41 näher am experimentell gefundenen Wert und da ferner das Isotop 41 bekannt und das von 40 hypothetisch ist, müssen wir mit großer Wahrscheinlichkeit für die Radioaktivität des Kaliums das erstere verantwortlich machen, ohne jedoch die Existenz eines radioaktiven Isotops 40 mit voller Sicherheit verneinen zu können. Von der Diskussion der Möglichkeit einer gleichzeitigen Aktivität verschiedener Isotope, doch von ganz verschiedener Stärke, die nicht als unmöglich bezeichnet werden kann, uns jedoch sehr unwahrscheinlich erscheint, glauben wir absehen zu dürfen. Daß für die Radioaktivität des Kaliums das Isotop 41 verantwortlich ist, dafür läßt sich noch folgendes Argument heranziehen.¹⁾

Die Aktivität des Rubidiums ist etwa viermal so groß als die des Kaliums; nimmt man an, daß das höhere Isotop (K 41 bzw. Rb 87) in beiden Fällen das radioaktive ist und setzt man voraus, daß die Periode des aktiven Rubidiums und Kaliums nicht sehr verschieden ist, so müßte man erwarten, daß im Mischelement Rubidium das Rb 87 etwa viermal stärker vertreten ist, als das Kalium 41 im Mischelement Kalium; eine Erwartung, die auch bestätigt wird. Ebenso müßte man erwarten, daß das Cäsium, das ein Reinelement ist, d. h. nur aus einem Isotop besteht, nicht radioaktiv ist. Auch diesen Schluß bestätigt die Erfahrung.

Ein ganz einwandfreier Beweis der Richtigkeit der obigen Annahmen wäre erwünscht, weil ja nach den obigen Überlegungen die Kernstruktur der höheren Alkaliisotope eine periodische Funktion der Atomnummer ist; wohl ein sehr inter-

¹⁾ F. W. ASTON, *Journ. Chem. Soc.* 51 (1924), 258,

essanter Fall, da er ja eine gewisse Korrespondenz zwischen Kernbau und Atombau verrät. Durch eine partielle Trennung der Rubidiumisotope ließe sich ein einwandfreier Nachweis dafür erbringen, daß die Aktivität des Rubidiums vom Rb_{87} herrührt und denselben Schluß ließe der Nachweis des Vorhandenseins eines Sr_{87} als Umwandlungsprodukt des Rb_{87} in Rubidiummineralien zu.¹⁾ Die Berechnung der zu erwartenden Menge des Umwandlungsproduktes des Kaliums bzw. Rubidiums in den ältesten Mineralien setzt die Kenntnis der Halbwertszeit dieser Elemente voraus. HAHN und ROTHENBACH²⁾ verglichen die Intensität der Strahlung von Rubidium und UX_1 und berechneten auf Grund dieses Vergleiches die Halbwertszeit des Rubidiums zu etwa $7 \cdot 10^{10}$ Jahren. G. HOFFMANN³⁾ hat diese Messungen, sein Vakuumelektrometer benützend, wiederholt und ihr Ergebnis bestätigt, sowie auch auf den Fall des Kaliums ausgedehnt. Auf Grund einer kritischen Durchsicht des vorhandenen Versuchsmaterials berechnen HOLMES und LAWSON⁴⁾ für die Halbwertszeit des Kaliums $1,5 \cdot 10^{12}$ Jahre, falls das K_{39} das aktive Isotop ist, und bemerken, daß, falls das K_{41} radioaktiv sein sollte, für dessen Halbwertszeit sich $7,5 \cdot 10^{10}$ Jahre berechnen. Aus unseren Untersuchungen folgt, daß der letzterwähnte Fall zutrifft.

Im Laufe der Zeit, die seit der Erstarrung der Erdkruste vergangen ist, und die rund 10^9 Jahre beträgt, sind demnach 2% der ursprünglichen K_{41} -Menge zerfallen und haben sich in Ca_{41} umgewandelt.⁵⁾ Berücksichtigt man, daß nur $\frac{1}{20}$ des Kaliums aus K_{41} besteht, so kommt man zum Ergebnis, daß in den ältesten Mineralien auf je 1000 g Kalium 1 g Ca_{41} vorhanden sein sollte. Es wäre erwünscht, durch eine Atomgewichtsbestimmung des aus alten Kaliummineralien isolierten Calciums das Resultat zu erhärten,

¹⁾ Vgl. O. HAHN und M. ROTHENBACH, *Phys. Z.* **20** (1919), 194, und ST. MEYER u. E. v. SCHWEIDLER, *Radioaktivität*, 2. Aufl. S. 534, 1927.

²⁾ l. c.

³⁾ G. HOFFMANN, *Z. Phys.* **25** (1924), 177.

⁴⁾ A. HOLMES und K. W. LAWSON, *Phil. Mag.* **2** (1926), 1218.

⁵⁾ Dabei ist vorausgesetzt, daß die Strahlung des K_{41} mit einer β -Umwandlung des Kernes verbunden ist; eine andere Möglichkeit wurde von S. ROSSELAND [*Z. Phys.* **14** (1923), 173] erwogen, er hält es für möglich, daß durch Zusammenstöße mit Elektronen bei sehr exzentrischen Bahnen (sogen. Tauchbahnen), solche vom Kern eingefangen und dafür ein Korpuskel emittiert werden könnte; in diesem Fall wäre die Aussendung von β -Strahlen mit keiner Kernumwandlung verbunden. Zu nahe derselben Zahl für die zu erwartende Calciummenge gelangen auch HAHN und ROTHENBACH (l. c.).

daß die Radioaktivität des Kaliums dem K_{41} zuzuschreiben ist. Das Vorhandensein größerer Mengen an gewöhnlichem Calcium dürfte diese Versuche nicht vereiteln; auch bei der Gegenwart von 1000 Teilen Ca_{40} neben 1 Teil Ca_{41} sollte sich das letztere noch nachweisen lassen.

Es sei noch erwähnt, daß HOLMES und LAWSON¹⁾ darauf hingewiesen haben, daß die Radioaktivität des Kaliums fast so viel zum Wärmehaushalt der Erde beiträgt wie das Thorium und das Uran. Die Größe der von ihnen berechneten Wärmeentwicklung — pro Gramm Kalium, pro Jahr $1,24 \cdot 10^{-4}$ cal — erleidet durch unsere Feststellung, daß das K_{39} nicht radioaktiv ist, keine Änderung.

Der allmähliche Zerfall von K_{41} muß eine Verminderung des Atomgewichtes des Kaliums mit der Zeit mit sich ziehen und nach dem Verlauf geologischer Epochen den Bestimmer des Kaliumatomgewichtes in die Lage versetzen, die Zeit zu berechnen, die seit HÖNIGSCHMID's Atomgewichtsbestimmung verflossen ist; so ließe sich z. B. aus einer Abnahme des Atomgewichtes um eine Einheit in der dritten Dezimale auf den Verlauf von $8 \cdot 10^8$ Jahren schließen.

Zusammenfassung.

Eine partielle Trennung der Isotope des Kaliums wurde mit Hilfe der Methode der idealen Destillation ausgeführt. Wie die Atomgewichtsbestimmung von HÖNIGSCHMID und GOUBEAU ergab, wurde das K_{41} um 4,8% im Rückstand angereichert. Der Vergleich der Radioaktivität des so erhaltenen Kaliums mit der von gewöhnlichem Kalium ergab, daß die erstere um 4,2% größer ist als die letztere, woraus gefolgert wird, daß die Radioaktivität des Kaliums dem Isotop K_{41} zuzuschreiben ist.

¹⁾ l. c.

**Kopenhagen, Institut für theoretische Physik und
Freiburg i. B., Institut für physikalische Chemie, November 1927.**

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1927.

Über Freiraumzahlen. II.

Von W. HERZ.

Vor einigen Jahren haben RICHARD LORENZ und ich den Begriff des „Freiraums“ geprägt¹⁾, der vom Standpunkt einer ausschließlichen Raumstatistik den von den Molekeln nicht eingenommenen Raum des Stoffes bedeutet, wobei es nichts ausmacht, ob eine Molekel gelegentlich oder vielleicht auch häufig wegen ihrer Bewegung dennoch tatsächlich sich in diesem Raume befindet, denn dann ist eben ein gleich großer Raum anderswo im Volum des Stoffes davon „frei“. Dieser Freiraum steht in nächster Beziehung zu der von LORENZ²⁾ begründeten Vorstellung der Raumerfüllung Φ , die den wirklich von den Molekeln eingenommenen Raum wiedergibt. Die Raumerfüllungszahl ψ nach LORENZ ist durch den Quotienten

$$\psi = \frac{\Phi}{V}$$

gegeben, und entsprechend haben LORENZ und ich in unserer anfangs zitierten Abhandlung die Freiraumzahl χ durch die Gleichung

$$\chi = 1 - \psi$$

definiert.

Die Raumerfüllungszahlen lassen sich nach verschiedenen Methoden berechnen, und am besten erscheint dazu das Verfahren von VAN LAAR³⁾ geeignet, wonach für die kritische Temperatur die Beziehung gilt:

$$\psi_k = \frac{1}{4} \frac{\gamma}{1 + \gamma} (1 + 0,3 [2\gamma - 1]^2)$$

γ ist der reduzierte Richtungskoeffizient der geraden Verbindungslinie zwischen d_k (kritische Dichte) und $1/2 d_0$ (Nullpunktsdichte).

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 141 (1924), 304.

²⁾ Vgl. LORENZ, Raumerfüllung und Ionenbeweglichkeit, Leipzig 1922, S. 36ff. und zahlreiche andere Textstellen.

³⁾ Zitiert nach dem LORENZ'schen Buche S. 52f.

γ ist nach VAN LAAR¹⁾ eine Funktion der kritischen Temperatur (T_k):

$$2\gamma = 1 + 0,038 \sqrt{T_k}.$$

Da ψ_k aus γ und γ aus der kritischen Temperatur berechenbar ist, ist auch die Freiraumzahl bei der kritischen Temperatur χ_k bekannt:

$$\chi_k = 1 - \psi_k.$$

Multipliziert man das Molvolum bei der kritischen Temperatur V_k mit χ_k , so ist $V_k \chi_k$ der Freiraum eines Stoffes pro Mol bei der kritischen Temperatur.

In einer Reihe von Abhandlungen habe ich²⁾ außerdem noch mit dem „freien Raum“ V_f gerechnet und denselben in Zusammenhang mit verschiedenen Eigenschaften von Flüssigkeiten (Viskosität, Ausdehnungskoeffizient, Binnendruck) gesetzt. Dabei wurde der „freie Raum“ definiert als die Differenz zwischen dem Molvolum bei einer gegebenen Temperatur ($M:d = V$) und dem mit Hilfe der Nullpunktsdichte d_0 berechneten Nullpunktsvolum ($M:d_0 = V_0$).

$$V_f = \frac{M}{d} - \frac{M}{d_0}.$$

Das Nullpunktsvolum bedeutet den Raum, den 1 Mol eines Stoffes beim absoluten Nullpunkte einnimmt unter der Annahme, daß er dem Gesetze der übereinstimmenden Zustände gehorcht. Der „freie Raum“ bei der kritischen Temperatur ist $V_k - V_0$, und es erschien mir von Interesse zu untersuchen, in welchem Verhältnis der oben definierte „Freiraum bei der kritischen Temperatur $V_k \chi_k$ “ zu der Differenz „ $V_k - V_0$ “ steht.

Bei dieser Prüfung konnte ich mich der Angaben bedienen, die ich (z. T. zusammen mit R. LORENZ) im Laufe der letzten Jahre veröffentlicht habe. Die Werte von γ und $2\gamma - 1$ befinden sich in einer Abhandlung über Raumerfüllungszahlen³⁾, die Werte für V_k und V_0 in einer Untersuchung über Nullpunktsdichten⁴⁾ und in einer anderen zur Kenntnis der übereinstimmenden Zustände⁵⁾; einige wenige Werte habe ich auch für den vorliegenden Zweck neu ausgemittelt (z. B. die Nullpunktsdichte des Schwefelkohlenstoffs zu 1,688, die des Ammoniaks zu 0,9196 usw.).

¹⁾ Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten. Leipzig 1924, S. 143.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 136 (1924), 325; Z. Elektrochem. 32 (1926), 210, 460; 33 (1927), 76.

³⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 135 (1924), 372.

⁴⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 149 (1925), 230; 119 (1921), 221; 105 (1919), 171.

⁵⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 132.

	γ	ψ_k	χ_k	V_k	$V_k \chi_k$ (II)	V_0	$V_k - V_0$ (I)	I : II
Methylalkohol . . .	0,9303	0,1473	0,8527	117,67	100,34	30,48	87,19	0,869
Äthylalkohol . . .	0,9317	0,1475	0,8525	167,15	142,50	43,26	123,89	0,869
Propylalkohol . . .	0,9402	0,1493	0,8507	219,58	186,80	56,61	162,97	0,872
Hexan	0,9282	0,1468	0,8532	367,36	313,43	95,26	272,10	0,868
Heptan	0,9414	0,1496	0,8504	427,72	363,73	110,16	317,56	0,873
Oktan	0,9533	0,1521	0,8479	490,50	415,89	225,55	364,95	0,877
Diisobutyl	0,9455	0,1504	0,8496	482,42	409,86	123,99	358,43	0,875
Äthylen	0,8193	0,1264	0,8736	133,51	116,63	36,88	96,63	0,829
Methylacetat	0,9277	0,1467	0,8533	227,71	194,30	59,06	168,65	0,868
Äthylacetat	0,9345	0,1481	0,8519	286,19	243,81	73,97	212,22	0,870
Methylformiat	0,9193	0,1450	0,8550	172,06	147,11	44,82	127,24	0,865
Methylacetat	0,9277	0,1467	0,8533	227,71	194,30	59,06	168,65	0,868
Methylpropionat . . .	0,9376	0,1488	0,8512	281,88	239,94	72,74	209,14	0,872
Methylbutyrat	0,9473	0,1508	0,8492	340,02	288,73	87,31	252,71	0,875
Methylvalerat	0,9523	0,1519	0,8481	416,13	352,93	106,56	309,57	0,877
Essigsäure	0,9633	0,1543	0,8457	171,22	144,80	43,60	127,62	0,881
Benzol	0,9502	0,1514	0,8486	256,32	217,51	65,71	190,61	0,876
Fluorbenzol	0,9494	0,1513	0,8487	271,22	230,18	69,56	201,66	0,876
Chlorbenzol	0,9778	0,1575	0,8425	307,88	259,39	77,84	230,04	0,887
Brombenzol	0,9918	0,1590	0,8410	323,43	272,01	81,20	242,23	0,891
Chlormethyl	0,8875	0,1387	0,8613	136,43	117,51	36,13	100,30	0,854
Chloroform	0,9382	0,1489	0,8510	240,70	204,84	62,05	178,65	0,872
Tetrachlorkohlenstoff	0,9480	0,1510	0,8490	275,90	234,24	70,82	205,08	0,876
Zinntetrachlorid . . .	0,9622	0,1540	0,8460	351,12	297,05	93,47	257,65	0,865
Wasser	0,9833	0,1587	0,8413	47,53	39,99	13,58	33,95	0,849
Ammoniak	0,8826	0,1378	0,8622	72,05	62,12	18,52	53,53	0,862
Schwefelkohlenstoff .	0,9466	0,1507	0,8493	172,65	146,63	45,11	127,54	0,870
Kohlendioxyd	0,8312	0,1284	0,8716	94,83	82,66	25,29	69,54	0,841
Chlorwasserstoff . . .	0,8420	0,1303	0,8697	59,79	52,00	22,68	37,11	0,714
Chlor	0,8889	0,1390	0,8610	123,77	106,56	32,34	91,43	0,858

Die Zusammenstellung lehrt, daß die wie oben definierten Freiräume bei der kritischen Temperatur $V_k \chi_k$ stets größer sind als die freien Räume $V_k - V_0$, und zwar machen letztere ziemlich konstant 0,87 von den Freiräumen aus; nur beim Chlorwasserstoff liegt der Wert etwas niedriger. Die Angaben lehren weiterhin noch, daß in homologen Reihen mit steigendem Molgewicht die Verhältniszahlen I : II wachsen.

Es ist durchaus plausibel, daß $V_k \chi_k$ und $V_k - V_0$ nicht identisch sind; denn $V_k \chi_k$ bedeutet tatsächlich den leeren Raum im Gesamtraum eines Mols; $V_k - V_0$ ist dagegen die Differenz der Räume bei der kritischen Temperatur und beim absoluten Nullpunkte.

Nur wenn bei dieser tiefsten Temperatur die Molekeln sich lückenlos berührten, könnte $V_k - V_0$ mit $V_k \chi_k$ zusammenfallen. Diese lückenlose Berührung dürfte aber selbst bei dichtester Molekelpackung sehr unwahrscheinlich sein; vielmehr ist anzunehmen, daß zwischen den Molekeln stets noch Raumlücken übrig bleiben. Die Differenz zwischen $V_k \chi_k$ und $V_k - V_0$ stellt das Maß des Gesamtraums dieser Lücken zwischen den Molekeln dar.

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung, den 2. Dezember 1927.

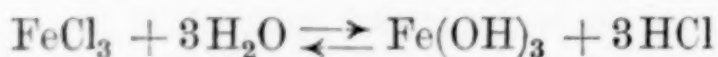
Bei der Redaktion eingegangen am 3. Dezember 1927.

Die langsame Hydrolyse von Eisenchlorid.

Von ERICH HEYMAN.

Mit 4 Figuren im Text.

GOODWIN¹⁾ beobachtete, daß das elektrische Leitvermögen von Eisen(3)chloridlösungen nicht konstant ist, sondern daß es sich mit dem Alter der Lösung erhöht. Die Hydrolyse des Salzes



nimmt also scheinbar mit der Zeit zu, da die erhöhte Leitfähigkeit nur durch eine Vermehrung der Wasserstoffionen erklärt werden kann. WAGNER²⁾ wies darauf hin, daß ein derartiges Verhalten nicht im Einklang mit den Erfahrungen über Ionenreaktionen stehe, nach seiner Ansicht müßte die Einstellung des Hydrolysengleichgewichts augenblicklich erfolgen. Er nimmt daher an, daß die Änderung der Leitfähigkeit — die Leitfähigkeit kann, wie spätere Versuche zeigen, auf mehr als das Doppelte steigen — nicht durch eine Verschiebung des Hydrolysengleichgewichts hervorgerufen wird. Er vertritt vielmehr die Annahme, daß sich das Gleichgewicht sofort einstellt, und daß ein großer Teil der abhydrolysierten Salzsäure anfangs an das hochdisperse Hydroxyd adsorptiv gebunden ist, daß aber in dem Maße, wie die Vergrößerung der Hydroxydteilchen fortschreitet, adsorbierte Salzsäure an die Lösung abgegeben wird, wodurch die Leitfähigkeit ansteigt (Adsorptionsrückgang im Sinne von FREUNDLICH). Auf die Bedenken, die sich von vornherein gegen diese Theorie aufdrängen, soll erst bei der Besprechung der eigenen Versuche eingegangen werden.

TIAN³⁾ hat Eisenchloridlösungen in verschiedenem Alterungszustande mit Rhodanammoniumlösung versetzt, und festgestellt, daß die Rotfärbung dieser Gemische mit zunehmendem Alter der Eisenchloridlösung abnimmt. Er schließt daraus, daß während der Alterung die Menge des ionogenen Eisens abnimmt, daß also die

¹⁾ *Z. phys. Chem.* **21** (1896), 1.

²⁾ *Monatshefte für Chemie* **54** (1913), 931; *Kolloidzeitschr.* **14** (1914), 149.

³⁾ *Journ. Chim. Phys.* **19** (1921), 190; *Kolloidzeitschr.* **31** (1922), 165.

Hydrolyse im Gegensatz zu WAGNER tatsächlich fortschreitet. Diese Versuche sind für die Erkenntnis des Vorgangs von höchster Wichtigkeit, sie sind aber zu exakten quantitativen Schlüssen nicht auswertbar, da die Farbe der Rhodaneisenverbindung von der Salzsäurekonzentration der Lösung abhängig ist.¹⁾ Da nun die Salzsäurekonzentration während des Hydrolysenvorgangs dauernd zunimmt, ist die Rhodanreaktion keine eindeutige quantitative Meßmethode für den Gehalt an nichthydrolysiertem Eisen (vgl. ferner Kap. II),

Anscheinend waren den beiden letztgenannten Forschern die interessanten Arbeiten von MALFITANO²⁾ nicht bekannt, der unter anderem die Menge und die Zusammensetzung der kolloiden Phase in gealterten FeCl_3 -Lösungen untersuchte. Zwar war MALFITANO'S Problemstellung eine andere (er wollte Beweise für seine Theorie des Kolloidzustandes erbringen), auch stand ihm damals in seiner Filtration durch Kollodiumsäckchen nur eine unvollkommene Methode zur Gewinnung der freien intermicellaren Flüssigkeit einer kolloiden Lösung zur Verfügung, aber seine Untersuchungen bieten auch heute noch den Schlüssel, wie man Problemen dieser Art näherkommen kann.

Ich versuchte durch eine direkte analytische Bestimmung der Konzentration an Eisen, das in Form kolloider Hydrolysenprodukte vorliegt, in Eisenchloridlösungen verschiedenen Alters mittels Differential-Ultrafiltration (siehe später) und durch Bestimmung des Chlorgehalts der kolloiden Hydrolysenprodukte auf dem gleichen Wege, sowie durch Kontrolle der erhaltenen Ergebnisse durch Messung des elektrischen Leitvermögens, sowohl von den Lösungen selbst als auch von deren Ultrafiltrat, eine Klärung des Problems zu erbringen.

I. Bestimmung des Gehalts an Eisen, das in Form kolloider Hydrolysenprodukte vorliegt.

Löst man Eisen(3)chlorid in Wasser auf in einer Konzentration von etwa 15 Milliäquivalenten pro Liter und überläßt die nur sehr schwach gelbgefärbte Lösung sich selbst, so nimmt sie bei Zimmertemperatur (20°) nach 1—2 Tagen eine gelbbraune Farbe an, die sich bei weiterer Alterung bedeutend verstärkt. Der Farbton ist nicht immer der gleiche; bisweilen erhält man hellbraune durchsichtige Lösungen, die auch nach vielmonatigem Stehen klar

¹⁾ LACHS und FRIEDENTHAL, *Biochem. Zeitschr.* **32** (1911), 130.

²⁾ *Z. phys. Chem.* **68** (1911), 232; *Compt. rend.* **139** (1904), 1121; **140** (1905), 1468; **141** (1905), 660; **143** (1906), 172.

bleiben, in anderen Fällen erhält man mehr gelbbraune opaleszierende Lösungen, die nach mehrmonatigem Stehen einen Bodensatz zeigen. Es ist bisher noch nicht gelungen, den Grund dieses verschiedenen Verhaltens mit Sicherheit aufzuklären; möglicherweise entsteht der letztgenannte Typus durch Spuren von Verunreinigungen.

Altert man bei 37°, so geht die Farbe der Lösung nach etwa 10 Minuten in Braun über und verstärkt sich ebenfalls bei längerer Alterung bedeutend. Im Gegensatz zu den Lösungen, die bei gewöhnlicher Temperatur gealtert sind, haben die bei 37° gealterten Lösungen eine mehr rötlichbraune Farbe und zeigen auch nach vielen Monaten keinen Bodensatz.

Altert man bei 80°, so nimmt die Lösung in sehr kurzer Zeit eine stark rotbraune Farbe an. Nach etwa 20 Minuten ist die Hydrolyse so weit fortgeschritten, daß nur noch Spuren von Eisenionen vorhanden sind: konzentrierte Rhodanammونیumlösung ruft nur eine äußerst geringfügige Vertiefung der braunroten Farbe hervor und das Ultrafiltrat einer derartigen Lösung zeigt nach dem Versetzen mit Rhodanammونیum eine nur äußerst schwache Rotfärbung.

Läßt man eine bei 80° gealterte Lösung bei 20° oder bei 37° stehen, so ist nach mehreren Tagen ihre Farbintensität etwas zurückgegangen, und das Ultrafiltrat zeigt nach dem Versetzen mit Rhodanammونیumlösung eine ziemlich starke Rotfärbung; die bei 80° vollständige Hydrolyse geht also bei Zimmertemperatur und bei Brutschranktemperatur wieder zurück. An anderer Stelle wird von diesem Punkt noch die Rede sein.

Zunächst wurden in den Eisenchloridlösungen nach verschieden langer Alterung die Konzentration an Eisen, das in Form kolloider Hydrolysenprodukte vorliegt¹⁾, bestimmt und zwar mittels Ultrafiltration durch Eisessigkollodiummembranen auf Ultrafiltertiegeln nach BECHHOLD-KÖNIG; die Membranen wurden aus 10%igen Kollodiumlösungen in Eisessig hergestellt.²⁾ Die Konzentration an „kolloidem Eisen“ ergibt sich aus der Differenz der Gesamtkonzentration an Eisen und der Konzentration des Ultrafiltrats (intermicellare Flüssigkeit). Ultrafiltriert man eine derartig gealterte Eisenchloridlösung, so ist natürlich eine Gleichgewichtsverschiebung, bzw. wenn noch kein Gleichgewicht erreicht ist, eine Verschiebung

¹⁾ Im folgenden der Kürze halber als „kolloides Eisen“ bezeichnet.

²⁾ Herstellung und Arbeitsweise mit den Ultrafiltertiegeln siehe bei BECHHOLD und GUTLOHN, *Z. angew. Chem.* (1924), 494 und Gebrauchsanweisung für das Arbeiten mit Ultrafiltergeräten nach BECHHOLD-KÖNIG, herausgegeben von der Staatl. Porzellanmanufaktur, Berlin, Wegelystraße 1.

der Mengenverhältnisse der Komponenten FeCl_3 und HCl infolge der Änderung des Volumens und der damit verbundenen Konzentrierung der dispersen Phase möglich, wenn auch nicht wahrscheinlich. Man kann aber diese mögliche Verschiebung der Mengenverhältnisse in sehr mäßigen Grenzen halten, wenn man aus einem verhältnismäßig großen Volumen Lösung nur ein geringes Volumen Ultrafiltrat abzapft. Die erhaltene intermicellare Flüssigkeit wird alsdann analysiert; die Differenz zwischen der Gesamteisenkonzentration und der Eisenkonzentration der intermicellaren Flüssigkeit ergibt die Konzentration an „kolloidem Eisen“, (eine Korrektur wegen des „nichtlösenden Raums“ [POLANYI¹⁾] fällt bei den angewandten sehr verdünnten Lösungen weg). Das eben geschilderte Verfahren sei als Differentialultrafiltration bezeichnet.

Die Versuche gestalteten sich in folgender Weise: Der mit einer 10%igen Eisessigkollodiummembran imprägnierte Ultrafiltertiegel (Volumen etwa 50 cm) wurde mit der zu untersuchenden Lösung gefüllt und zunächst etwa 10–15 cm³ als Vorlauf abgesaugt, um die Membran mit der intermicellaren Flüssigkeit zu sättigen. Als dann wurde der Rest der Lösung ausgegossen und neue Lösung eingefüllt; von dieser wurden etwa 10 cm³ der intermicellaren Flüssigkeit abgezapft, deren Eisengehalt bestimmt wurde. Durch Vorversuche hatte ich mich davon überzeugt, daß keine Adsorption von Eisenchlorid an die Kollodiummembran oder an die keramische Masse der Ultrafiltergeräte stattfand.²⁾

¹⁾ *Biochem. Zeitschr.* **104** (1920), 250.

²⁾ I. DUCLEAUX [*Kolloidzeitschr.* **3** (1908), 126] gibt an, daß es nicht zulässig sei, bei quantitativen Untersuchungen zur Ultrafiltration höhere Drucke als einige Zentimeter Hg zu benützen. Durch die während der Ultrafiltration entstehenden Strömungspotentiale soll eine Zurückhaltung von Ionen stattfinden und infolgedessen soll das Ultrafiltrat in seiner Zusammensetzung nicht mehr der intermicellaren Flüssigkeit entsprechen. Diese Betrachtungen sind natürlich richtig, ihre quantitative Auswirkung ist aber, wenigstens bei der Filtration unter einer Atmosphäre Druck, bei weitem nicht so stark, daß sie Fehler verursachen könnten, die über die üblichen analytischen Fehler (0,3%) hinausgehen. Dies konnte durch einen Ultrafiltrationsversuch an einer Natriumoxalat-lösung erwiesen werden. Von der angewandten Lösung verbrauchten 5 cm³ 4,24; 4,23; 4,235 cm³ KMnO_4 n/10, im Mittel 4,235 cm³ (Mikrobürette); 5 cm³ des Ultrafiltrats verbrauchten 4,23; 4,23; 4,22 cm³ KMnO_4 n/10, im Mittel 4,227 cm³. Die Differenz (0,008 cm³ = 0,2%) liegt innerhalb der analytischen Fehlergrenze.

Die Eisenbestimmungen in der intermicellaren Flüssigkeit wurden mit Hilfe der colorimetrischen [Ammonrhodanid-¹⁾] Methode ausgeführt. Zu den Versuchen wurde ein KAHLBAUM'sches Präparat von Eisen(3)chlorid (pro analysi, mit Garantieschein) verwandt, dessen Chlor- und Eisennormalität nach eigener Analyse auf 0,1% übereinstimmten. In Tabelle I sind einige Alterungsversuche bei 20° und bei 35° angegeben.

Tabelle I.

Zeit	Fe-Gehalt des Ultrafiltrats in Milliäquivalenten pro Liter	Gehalt der Lösung an „kolloidem Fe“ i. Milliäquivalenten pro Liter	Gehalt an „kolloidem Fe“ in % des Gesamteisen-gehalts	Farbe
Temperatur 20°.				
Lösung F ₁ enthält 16,51 Milliäquivalente FeCl ₃ im Liter.				
0	16,51	0	0	hellgelb
2 Tage	16,16	0,35	2,1	gelb
72 „	14,86	1,65	10	gelbbraun opaleszierend
Lösung F ₂ enthält 15,70 Milliäquivalente FeCl ₃ im Liter				
0	15,70	0	0	blaßgelb
1 Stunde	15,70	0	0	„
6 Stunden	15,70	0	0	„
24 „	15,39	0,31	2	gelb
2 Tage	14,13	1,57	10	gelbbraun
4 „	11,49	4,21	21	
7 „	10,83	4,87	31	
14 „	9,42	6,28	40	braun
66 „	5,97	9,73	62	opaleszierend
100 „	5,73	9,97	63,5	
440 „	5,65	10,05	64	
Temperatur 37°.				
Lösung F 5' enthält 15,32 Milliäquivalente im Liter.				
0	15,32	0	0	blaßgelb
7 Minuten	15,32	0	0	gelb
1/2 Stunde	15,01	0,31	2	gelbbraun
2 Stunden	12,61	2,71	18	
5 „	9,96	5,36	45	
7 1/2 „	7,66	7,66	50	hellbraun
24 „	5,74	9,58	63	
3 Tage	4,25	11,07	72	
20 „	1,99	13,33	87	braun
70 „	1,83	13,49	88	
135 „	1,92	13,40	87,5	

Aus den Versuchen geht hervor, daß das unmittelbar nach dem Auflösen entstehende Hydrolysenprodukt so feindispers ist, daß es auch die dichtesten Ultrafilter passiert. Mit den angewandten

¹⁾ R. WILLSTÄTTER, *Ber. d. Deutschen Chem. Ges.* **53** (1920), 1152.

10%igen Eisessigkollodiumfiltern kann man sämtliche Proteine und manche Proteosen (BECHHOLD) zurückhalten, also Teilchen, deren Durchmesser sich nach anderen Methoden (Diffusion, Ultrazentrifugierung) zu etwa $1-5\ \mu\mu$ berechnet. Die Micellen des Hydrolysenprodukts (Eisen(3)-hydroxyd?) in einer frischen Eisenchloridlösung sind also kleiner als diese schon an der Grenze der Semikolloide stehenden Stoffe.

Die Konzentration an „kolloidem Eisen“ nach langdauernder Alterung (in Prozenten des Gesamteisengehalts) ist um so größer, je weniger konzentriert die Eisenchloridlösung und je höher die Alterungstemperatur ist. Eine mehr als 1 Jahr bei Zimmertemperatur gealterte etwa 0,015-normale Lösung enthält 64% des Eisens in kolloider Form, eine 4 Monate bei 37° gealterte Lösung 87%, und dieser Kolloidgehalt ändert sich nicht mehr beim weiteren Altern.

Es wäre interessant, zu entscheiden, ob diese Zahlen Gleichgewichtszuständen entsprechen. Zu diesem Zwecke wurde eine Eisenchloridlösung $\frac{3}{4}$ Stunde auf 80° erwärmt. Ein Teil dieser Lösung wurde sofort ultrafiltriert. Das Ultrafiltrat ergab auch mit einer 40%igen Rhodanammoniumlösung nur eine äußerst schwache Rotfärbung; die nach der Rhodanmethode im Ultrafiltrat bestimmte Eisenkonzentration betrug weniger als 1% derjenigen der frischen Lösung. Die Hydrolyse ist also bei 80° praktisch vollständig.¹⁾ Alsdann wurde die Lösung in zwei Portionen geteilt, die eine wurde bei 20° , die andere bei 37° stengelassen („Weiteralterung“). Über die hierbei vor sich gehenden Veränderungen gibt Tabelle II Auskunft. Die Eisenkonzentration wurde auch hier nach WILLSTÄTTER (l. c.) bestimmt.

Tabelle II.

Zeit	Fe-Konzentration des Ultrafiltrats in Milliäquivalenten pro Liter	„Kolloides Fe“ in % des Gesamteisengehalts
------	---	--

Temperatur 20° .

Konzentration der Lösung 18,40 Milliäquivalente im Liter (die Lösung war $\frac{3}{4}$ Stunde auf 80° erwärmt worden und wurde hierauf gealtert).

0	0	100
10 Tage	2,02	89
1 Monat	3,68	80
8 Monate	4,78	74

Temperatur 37° .

Die Lösung enthält 18,40 Milliäquivalente im Liter (die Lösung war $\frac{3}{4}$ Stunde auf 80° erwärmt worden und wurde hierauf gealtert).

0	0	100
1 Monat	2,48	86,5

¹⁾ Zu der gleichen Feststellung war schon TIAN (l. c.) gelangt.

Aus den Versuchen geht hervor, daß die bei 80° stattfindende vollständige Hydrolyse bei 37° wieder auf 87% zurückgeht, d. h. auf den gleichen Wert, der bei monatelanger Alterung einer Eisenchloridlösung bei 37° erreicht wird. Ein Kolloidgehalt von 87% entspricht also einem Gleichgewicht, das von beiden Seiten her erreicht werden kann; bei gewöhnlicher Temperatur liegt das Gleichgewicht bei einer Konzentration des „kolloiden Eisens“ von etwa 70%.

II. Colorimetrische und elektrische Messungen.

Es war wünschenswert, die bei der Bestimmung des Kolloidgehalts der Lösungen gewonnenen Ergebnisse mit Hilfe anderer Methoden zu ergänzen. Der von TIAN (l. c.) eingeschlagene Weg (Verfolgung der langsamen Hydrolyse durch Zusatz von Rhodan ammoniumlösung zu den Eisenchloridlösungen nach verschieden langer Alterung und colorimetrischer Vergleich der hierbei auftretenden Rotfärbungen) begegnet den eingangs erwähnten Bedenken.¹⁾

Etwas brauchbarer kann man die TIAN'sche Methode gestalten, wenn man die Rotfärbung des Eisen(3)rhodanids nicht in der Lösung selbst, sondern im Ätherextrakt beobachtet. Die Farbe des Ätherextrakts ist bei gleichbleibendem Eisengehalt unabhängig von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung; auch stört die Eigenfarbe des braunen Eisen(3)hydroxyds nicht.

Es wurden nach verschiedenen Zeiten je 1 cm³ der Eisenchloridlösung mit 5 cm³ einer 5%igen Rhodan ammoniumlösung versetzt, hierauf mit 10 cm³ Äther überschichtet und geschüttelt; hierbei geht das Ferrirhodanid zum allergrößten Teil in die ätherische Phase über. Nach eingetretener Trennung der Phasen wurden die abpipettierten ätherischen Schichten colorimetrisch verglichen. Tabelle IIa zeigt die erhaltenen Resultate.

Tabelle IIa.

Zeit	Abnahme der Farbintensität in %	„Kolloides Eisen“ in % des Gesamteisengehalts
0	0	0
2 Stunden	31	18
7 „	47	48
24 „	64	63

Aus den Versuchen kann qualitativ gefolgert werden, daß die Menge des nichthydrolysierten Eisens abnimmt. Quantitative Schlüsse können nicht gezogen werden, da man nicht weiß, ob nicht der Zusatz von Rhodan ammonium

¹⁾ Von dieser Kritik werden die im vorigen Kapitel ausgeführten Bestimmungen des Gesamteisens in den Ultrafiltraten nicht berührt, da diese, der Vorschrift von WILLSTÄTTER entsprechend, bei konstantem Säurezusatz ausgeführt sind, während im vorliegenden Falle (bei der Bestimmung des nichthydrolysierten Eisens) ein Säurezusatz zu der Lösung selbst natürlich unzulässig ist.

das Mengenverhältnis der drei Komponenten (FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$?, HCl) verändert. Es ist auf der einen Seite möglich, daß durch die Bildung von Ferrirhodanid die Hydrolyse teilweise rückgängig gemacht wird, solange das Hydrolysenprodukt sehr hochdispers ist. Sind die Teilchen aber schon in das semikolloide oder kolloide Gebiet gewachsen, so besteht die Möglichkeit, daß das Rhodanion die Koagulation des Eisenhydroxyds und damit die langsame Hydrolyse (vgl. später) beschleunigt. Die Messungen der Tabelle IIa sind daher nur als orientierende Versuche anzusprechen.

Es wurde daher auf die Bestimmung des elektrischen Leitvermögens während der Alterung zurückgegriffen. Diese Methode ist schon von mehreren Forschern (MALFITANO, GOODWIN, TIAN) zur Untersuchung des genannten Gegenstands herangezogen worden, jedoch sind die Resultate der genannten Forscher wegen verschiedener Alterungstemperatur und verschiedener Konzentration der Lösungen mit meinen Ultrafiltrationsversuchen nicht ohne weiteres vergleichbar, so daß noch einige eigene Versuchsreihen unternommen werden mußten.

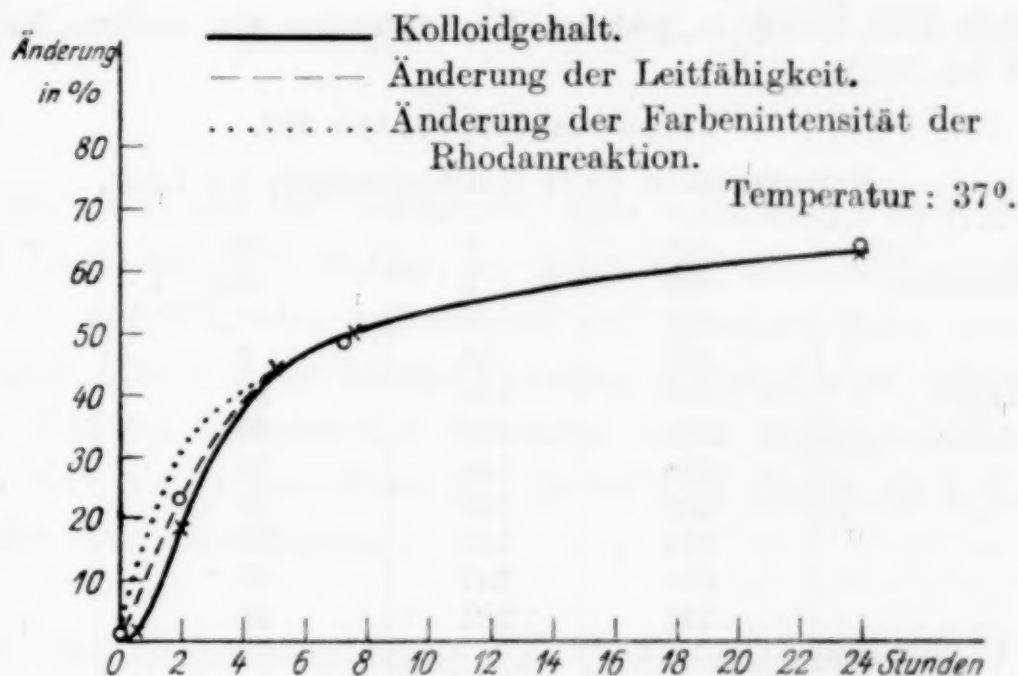


Fig. 1.

Die Alterung der Lösungen wurde in der beschriebenen Weise vorgenommen; die Leitfähigkeitsmessung geschah in der bekannten Weise nach KOHLRAUSCH. Es wurde ein Leitfähigkeitsgefäß mit eingeschliffenem Glasstopfen verwandt; hierdurch war es möglich, die Alterung in dem Leitfähigkeitsgefäß selbst vorzunehmen, wodurch mancherlei Fehlermöglichkeiten ausgeschaltet wurden. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengestellt. Alle Messungen wurden bei 20° ausgeführt.

Aus Tabelle III und Fig. 1 und 2 zeigt sich, daß Leitfähigkeit und Kolloidgehalt in der Mitte und am Ende der Reaktion ausgezeichnet übereinstimmen. Im Anfang dagegen differieren die

Tabelle III.
Versuchstemperatur 37°.
Konzentration: 15,47 Milliäquivalente im Liter

Zeit	Molekulares Leit- vermögen μ	$\Delta \mu$	Änderung des molaren Leit- vermögens in %	Konzentration an „kolloidem Fe“ in % des Ge- samteisengehalts
0	444	0	0	0
5 Minuten	456	12	2	0
2 Stunden	593	149	23	18
7 ¹ / ₄ „	745	301	48	49
24 „	848	404	63,5	63
48 „	892	448	70	69
96 „	923	479	75	74
2 Monate	990	546	86	87
hierauf ³ / ₄ Stunden auf 80° erwärmt u. rasch abgekühlt	1080	636	100	100

3 Mole HCl haben in gleicher Konzentration ein molares Leitvermögen von 1149 bei 20°.¹)

Versuchstemperatur 20°.
Konzentration 15,71 Milliäquivalente im Liter.

0	440	0	0	0
2 Stunden	443	3	0,5	0
9 „	448	8	1,3	0
24 „	496	56	9	2
2 Tage	540	100	16	10
3 „	564	124	20	—
4 „	580	140	22	21
6 „	609	169	26	—
8 „	623	183	29	31
15 „	687	247	40	40
44 „	721	281	45	—
hierauf ³ / ₄ Stunden auf 80° erwärmt u. rasch abgekühlt	1062	622	100	100

Kurven. Und zwar ist im Anfang die prozentuale Leitfähigkeitsänderung größer als der prozentuale Kolloidgehalt; das Fortschreiten der Hydrolyse, an der Leitfähigkeit gemessen, findet schon statt, auch wenn es noch nicht durch die Bildung von kolloiden Hydrolysenprodukten nachzuweisen ist. Hieraus ist zu schließen, daß die während der Alterung neu entstehenden Hydrolysenprodukte anfangs mole-

¹) Der Unterschied in der Leitfähigkeit zwischen einer vollständig hydrolysierten Eisenchloridlösung und einer gleichkonzentrierten Salzsäure (1080 gegen 1149) erklärt sich aus der Tatsache, daß auch bei vollständiger Hydrolyse nicht 100% HCl frei werden, sondern daß auch nach dem Erhitzen auf 80° noch 3% des Gesamtchlors an die Micellen gebunden ist (vgl. später).

kulardispers oder semikolloid sind, was ja auch zu erwarten war. Nach nicht allzu langer Zeit aber (4 Tage bei 20°, 24 Stunden bei 37°) stehen nur noch kolloide Hydrolysenprodukte mit dem nicht-hydrolysierten Eisenchlorid im Gleichgewicht.

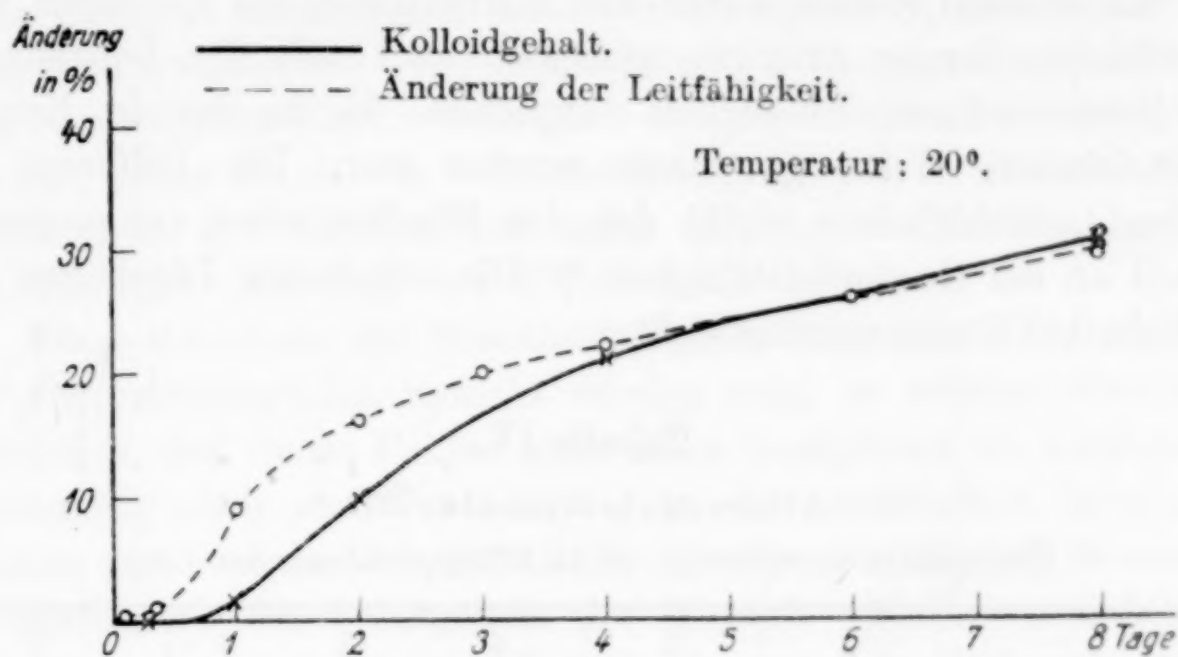


Fig. 2.

Läßt man die auf 80° erwärmte, also vollständig hydrolysierte Lösung 14 Tage bei 37° stehen, so geht die molare Leitfähigkeit wieder zurück auf 997, also auf nahezu den gleichen Wert, der beim zweimonatigen Altern einer frischen Lösung erreicht wird (990). Die im vorigen Kapitel festgestellte Tatsache eines Gleichgewichts, das von beiden Seiten aus erreichbar ist, findet also durch die Leitfähigkeitsversuche ihre Bestätigung.

III. Die Zusammensetzung der Hydrolysenprodukte und ihre Veränderung während der Alterung.

Die bisher angeführten Versuche ergeben, daß das unmittelbar nach der Auflösung entstehende Hydrolysenprodukt, das meist einfach als $\text{Fe}(\text{OH})_3$ angesprochen wurde, nicht kolloid ist, sie zeigen ferner, daß bei nicht zu lange dauernder Alterung neben kolloiden Hydrolysenprodukten auch molekulardispers oder semikolloide vorliegen müssen. Da nun $\text{Fe}(\text{OH})_3$ normalerweise in Wasser nicht in molekulardisperser Lösung vorliegen kann, so liegt die Annahme sehr nahe, daß das Hydrolysenprodukt nicht Eisenhydroxyd ist, sondern daß es sich um komplexe Oxychloride handelt. Weiterhin war zu vermuten, daß die Zusammensetzung der Oxychloridteilchen in dem Maße wie die Hydrolyse fortschreitet, sich verändert. Die

im folgenden aufgeführten Versuche brachten eine vollkommene Bestätigung dieser Annahmen.

Zunächst wurde untersucht, ob die Eigenleitfähigkeit der Hydrolysenprodukte während der Alterung konstant oder variabel ist. Zu diesem Zweck wurde die Leitfähigkeit der Lösungen nach verschieden langer Alterung gemessen und mit der Leitfähigkeit der intermicellaren Flüssigkeit verglichen, die in der in Kap. I. beschriebenen Weise gewonnen worden war. Die Differenz der beiden Leitfähigkeiten ergibt den den Micellen selbst zukommenden Anteil an der Gesamtleitfähigkeit.¹⁾ Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle IV zusammengestellt.

Tabelle IV.

Alterungstemperatur 37°.

Eisengehalt der Lösung: 15,34 Milliäquivalente im Liter.

1 Zeit	2 Spez. Leitfähig- keit der Lösung in rez. Ohm	3 Spezif. Leitfähig- keit des Ultra- filtrats in rez. Ohm	4 Eigenleit- fähigkeit der Micellen in rez. Ohm	5 Dass. in % d. Ge- samt- leit- fähigk.	6 Kol- loid- gehalt in %	7 Eigenleitfähig- keit der Micel- len auf die Ge- wichtseinheit bezogen (Relativzahlen)
0	0,002195	0,002193	—	—	0	—
3½ Stunden	0,003150	0,003094	0,000056	1,88	36	16
7 „	0,003645	0,003594	0,000049	1,34	50	10
2 Tage	0,004666	0,004627	0,000039	0,83	69	5,6
4 „	0,004794	0,004754	0,000040	0,83	76	5,3
1 St. auf 80° er- wärmt u. schnell abgekühlt	0,005552	0,005517	0,000035	0,63	100	3,5

Tabelle IV zeigt, daß den Micellen eine deutlich meßbare Eigenleitfähigkeit zukommt. Aus der Spalte 5 geht hervor, daß der prozentuale Anteil der Micellen an der Leitfähigkeit des Systems während der Alterung dauernd abnimmt, obwohl die Gewichtsmenge der Micellen zunimmt. In Spalte 7 ist die Eigenleitfähigkeit

¹⁾ Dieser Schluß ist nicht ganz exakt. Hat man nämlich einen Kolloid-elektrolyten ($[n\text{Fe}(\text{OH})_3]_{\text{Cl}_3}^{\text{Fe}}$) — und die Micellen sind, wie später gezeigt werden wird, als ein solcher aufzufassen —, so wird dessen Dissoziation durch gleichzeitig anwesende Salzsäure zurückgedrängt (MALFITANO). Die Leitfähigkeit der gealterten FeCl_3 -Lösung, die also Micellen und Salzsäure enthält, kann daher kleiner sein, als die Leitfähigkeit des Ultrafiltrats plus der Eigenleitfähigkeit der Micellen. Die wirklichen Eigenleitfähigkeiten der Micellen sind daher möglicherweise noch etwas größer als die in Tabelle IV angegebenen.

der Micellen auf die Gewichtseinheit der Micellen umgerechnet¹⁾; es zeigt sich, daß nach $3\frac{1}{2}$ stündiger Alterung die Eigenleitfähigkeit der Micellen etwa 3mal so hoch ist als nach 4 Tagen. Extrapoliert man dieses Ergebnis bis in das molekulardisperse Gebiet, so kann gefolgert werden, daß das Hydrolysenprodukt, das unmittelbar nach dem Auflösen (in einer frischen FeCl_3 -Lösung) vorliegt, noch eine sehr beträchtliche Eigenleitfähigkeit besitzt. Erhitzt man die Lösung auf 80° , bringt sie also zu vollständiger Hydrolyse, so sinkt die Eigenleitfähigkeit der Micellen auf mehr als $\frac{1}{4}$ des Wertes, der nach $3\frac{1}{2}$ stündiger Alterung bei 37° erreicht wurde.

Diese Abnahme der Eigenleitfähigkeit kann durch die Abnahme des Dispersitätsgrades bewirkt worden sein, es scheint aber wahrscheinlich, daß dieser Faktor nicht allein maßgebend ist, sondern daß gleichzeitig noch eine Veränderung in der chemischen Zusammensetzung und zwar im Chlorgehalt der Micellen stattfindet. Es war also zu prüfen, ob der Chlorgehalt der Micellen während der Alterung konstant oder variabel ist. Die Bestimmung des Chlorgehalts der Micellen kann selbstverständlich nicht in der zuvor geflockten und mit Wasser gewaschenen dispersen Phase geschehen. Sie kann auch nicht dadurch geschehen, daß man sie auf dem Ultrafilter auswäscht und hierauf analysiert; denn in beiden Fällen würden die Micellen chemisch gebundenes Chlor an das Waschwasser abgeben und man würde einen zu kleinen Chlorgehalt finden. Der Chlorgehalt wurde vielmehr auch hier durch Differentialultrafiltration bestimmt. Von der Eisenchloridlösung wurden, wie schon beschrieben, in den verschiedenen Alterungsstadien kleine Mengen der intermicellaren Flüssigkeit abgezapft, deren Chlorgehalt analytisch bestimmt wurde. Die Differenz der Gesamtnormalität der Lösung an Chlor und der Chlornormalität der intermicellaren Flüssigkeit (Ultrafiltrat) ergab den an die Micellen gebundenen Anteil. Da weiterhin der Gehalt der Lösung an kolloiden Hydrolysenprodukten in den einzelnen Alterungsstadien bekannt war, so ließ sich ohne weiteres der Chlorgehalt der kolloiden Hydrolysenprodukte angeben.

Die Chlorbestimmung geschah nach der von ROTHMUND und BURGSTALLER modifizierten VOLHARD'schen Methode.²⁾ Die Ergebnisse zeigt Tabelle V.

¹⁾ Eine Bestimmung des „Elektroäquivalents“ der Micellen nach WINTGEN [*Zeitschr. f. physik. Chemie* **103** (1922), 250; WINTGEN u. BILTZ, *ib.* **107** (1923), 414], wurde wegen des hohen Elektrolytgehalts der Lösungen (HCl , FeCl_3) nicht versucht.

²⁾ TREADWELL, *Lehrbuch der analyt. Chemie* II, 9. Aufl. S. 613ff.

Tabelle V.
Versuchstemperatur 37°.

Zeit	Gehalt des Ultrafiltrats an Cl in Milliäquivalenten pro Liter			Konzentration an „kolloidem Fe“ in % des Gesamteisengehalts	Chlorgehalt in % des Gesamtchlors i. d. intermicellaren Flüssigkeit		Äquivalentverhältnis Cl: Fe in den Micellen
	Nr. F 42'	Nr. F 38'	Nr. F 34'		in den	Micellen	
0	15,10	15,40	15,82	0	100	—	—
2 Stunden	14,81	—	—	18	98,1	1,9	0,106
7 1/2 „	14,60	—	—	50	96,7	3,3	0,066
24 „	—	14,73	—	63	95,7	4,3	0,068
2 Tage	—	—	15,13	69	95,6	4,4	0,064
20 „	—	14,67	—	87	95,3	4,7	0,054
70 „	—	14,65	—	88	95,2	4,8	0,055

Versuchstemperatur 20°.

	Nr. F 26	F 35	F 37				
0 Stunden	16,25	17,10	15,40	0	100	—	—
3 Tage	—	—	15,10	18	98,1	1,9	0,105
5 „	—	16,70	—	24	98,2	1,8	0,075
20 „	—	—	14,90	48	96,7	3,3	0,068
37 „	—	16,47	—	55	96,9	3,1	0,056
66 „	—	—	14,90	62	96,7	3,3	0,053
84 „	—	16,43	—	63	96,6	3,4	0,054
100 „	15,70	—	—	63,5	96,6	3,4	0,053

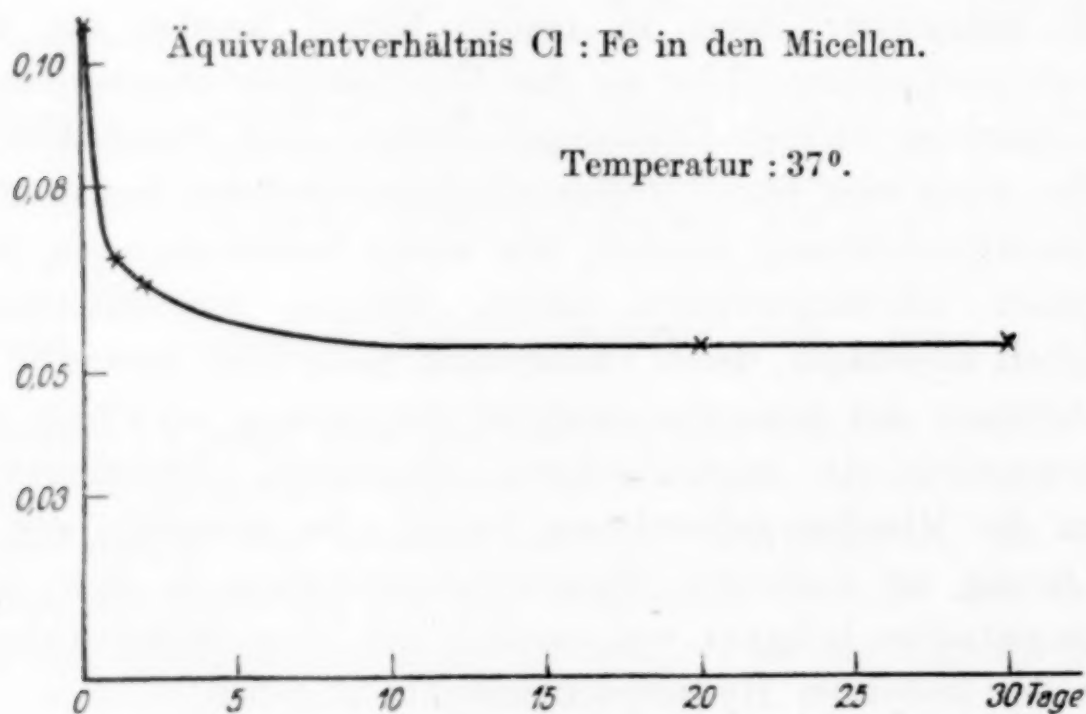


Fig. 3.

Aus Tabelle V und Fig. 3 und 4 ergibt sich zunächst, daß das Endprodukt der langsamen Hydrolyse kein Hydroxyd, sondern ein Oxychlorid ist. Daß der Chlorgehalt der Micellen nicht von absorbierten Salzsäure herrührt, sondern daß das Chlor als Oxychlorid gebunden ist, ist in Analogie zu den Röntgenuntersuchungen von

Böhm¹⁾ an Eisenhydroxydsolen anzunehmen. Da diese Oxychloride eine deutliche Eigenleitfähigkeit besitzen, hat man sie als einen Kolloidelektrolyten etwa vom Typus $\left| n \text{Fe}(\text{OH})_3 \right| \text{Fe} \text{Cl}_3$ aufzufassen.²⁾ Weiterhin zeigt Tabelle V, daß die während der langsamen Hydrolyse gebildete kolloide Phase in ihrer Zusammensetzung nicht konstant ist, daß also komplexe Oxychloride verschiedener Zusammensetzung auftreten. Bei der Alterung bei gewöhnlicher Temperatur hat die kolloide Phase nach 3 Tagen einen Chlorgehalt von etwa 10 Äquivalentprozenten bezogen auf den Eisengehalt; während der Alterung sinkt der Chlorgehalt

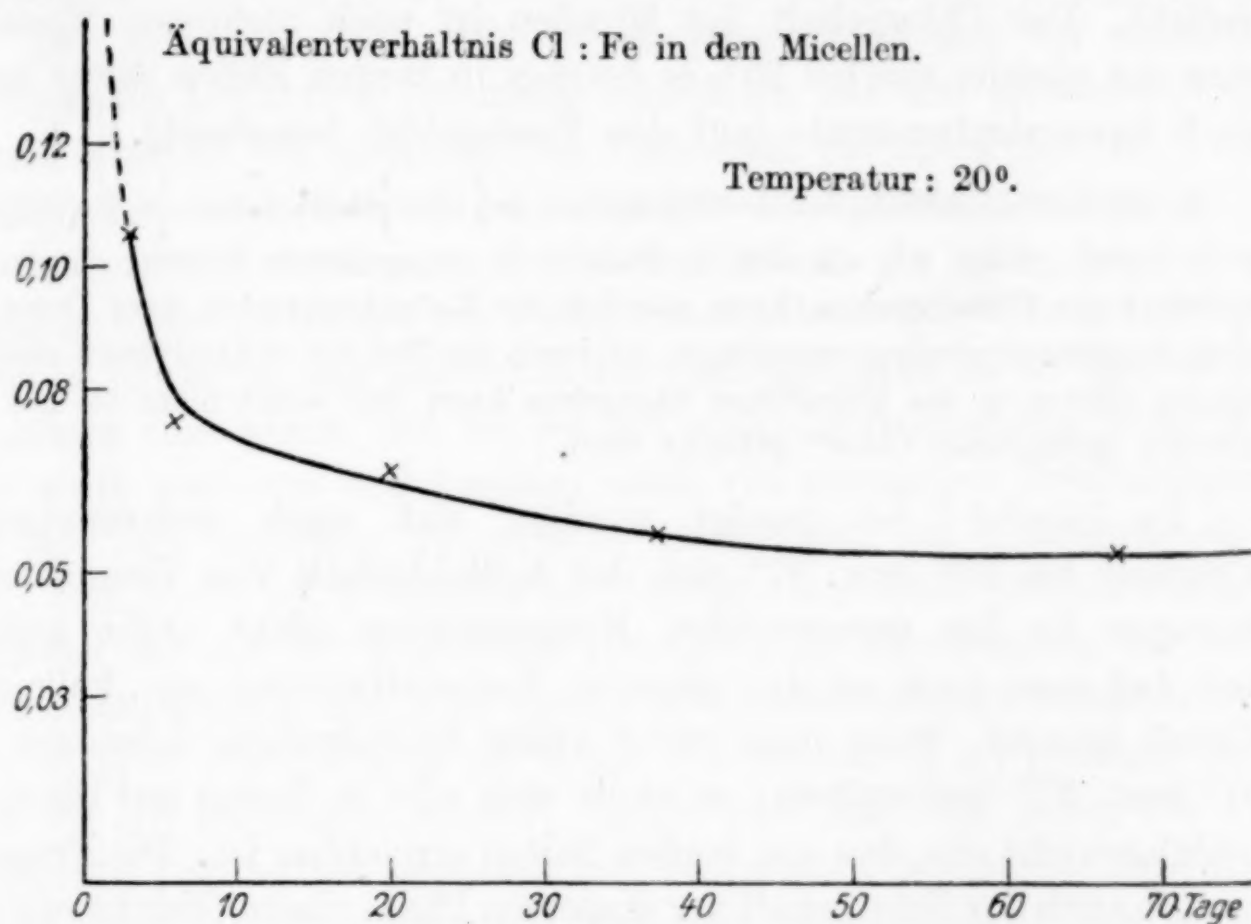


Fig. 4.

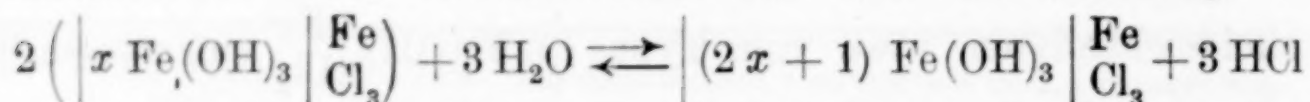
auf etwa 5,5 Äquivalentprocente. Die kolloide Phase kann also anfangs schematisch durch die Zusammensetzung $\left| 9 \text{Fe}(\text{OH})_3 \right| \text{Fe} \text{Cl}_3$ dargestellt werden und hat zum Schluß etwa die mittlere Zusammensetzung $\left| 19 \text{Fe}(\text{OH})_3 \right| \text{Fe} \text{Cl}_3$.³⁾ Es geht also gleichzeitig mit der langsamen Hydro-

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 148 (1923), 210.

²⁾ Die Micellen unterliegen einer elektrolytischen Dissoziation, über die hier im einzelnen nichts ausgesagt werden soll. Es können positive Ionen vom Typus $\left| n \text{Fe}(\text{OH})_3 \right| \text{Fe}^{+++}$ (3-wertig), oder $\left| (n-1) \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot \text{FeOCl} \right| \text{FeOH}^{++}$ (2-wertig) oder auch $\left| (n-2) \text{Fe}(\text{OH})_3 \cdot 2 \text{FeOCl} \right| \text{Fe}(\text{OH})_2^+$ (1-wertig) vorhanden sein.

³⁾ Es sei an dieser Stelle ausdrücklich betont, daß hier und an späteren Stellen mit den Formeln $\left| n \text{Fe}(\text{OH})_3 \right| \text{Fe} \text{Cl}_3$ keine chemischen Individuen gekennzeichnet werden sollen. Die kolloide Phase setzt sich wahrscheinlich aus Ge-

lyse in der kolloiden Phase eine Reaktion von ebenfalls hydrolytischem Charakter vor sich, die sich schematisch durch die Gleichung



ausdrücken läßt. Die Micellen geben also dauernd Salzsäure an die intermicellare Flüssigkeit ab, obwohl diese schon infolge des Fortschreitens der Hydrolyse dauernd konzentrierter an Salzsäure wird. Bei 37° liegen die Verhältnisse ganz analog, nur werden die Stufen $\left| 9 \text{ Fe}(\text{OH})_3 \right| \frac{\text{Fe}}{\text{Cl}_3}$ und $\left| 19 \text{ Fe}(\text{OH})_3 \right| \frac{\text{Fe}}{\text{Cl}_3}$ nach kürzeren Zeiten erreicht. Der Chlorgehalt der Micellen ist nach mehreren Monaten etwa der gleiche wie bei 20°, er beträgt in beiden Fällen etwas mehr als 5 Äquivalentprocente (auf den Eisengehalt berechnet).

Es ist wahrscheinlich, daß der Chlorgehalt der Kolloidelektrolyte $\left| n \cdot \text{Fe}(\text{OH})_3 \right| \frac{\text{Fe}}{\text{Cl}_3}$ noch etwas größer ist, als den in Tabelle V angegebenen Werten entspricht. Während der Ultrafiltration kann nämlich der Kolloidelektrolyt einer DONNAN'schen Membranhydrolyse unterliegen, wodurch ein Teil der elektrolytisch abdissoziierten Chlors in das Ultrafiltrat übergehen kann und somit nicht als „an die Micellen gebundenes Chlor“ gebucht wird.

In Kapitel I ist gezeigt worden, daß nach mehrmonatiger Alterung bei 20° bzw. 37° sich der Kolloidgehalt von Eisenchloridlösungen in der untersuchten Konzentration nicht mehr ändert, und daß man auch zu den gleichen Konzentrationen an „kolloidem Eisen“ kommt, wenn man zuvor völlig hydrolysierte Lösungen bei 20° bzw. 37° weiteraltert; es stellt sich also in Bezug auf Eisen ein Gleichgewicht ein, das von beiden Seiten erreichbar ist. Die Frage ist nur, ob auch der Chlorgehalt der dispersen Phase einem Gleichgewichtswert entspricht. Um sie zu entscheiden, wurde eine Eisenchloridlösung, die 16 Milliäquivalente im Liter enthielt, in der beschriebenen Weise bei 80° zur vollkommenen Hydrolyse gebracht und sofort in der mehrfach beschriebenen Weise der Chlorgehalt der Micellen bestimmt; er betrug 3%. Alsdann wurde diese Lösung, die also 100% Eisen in Form kolloider Hydrolysenprodukte enthielt, bei 37° weitergealtert; hierbei ging der Gehalt an „kolloidem Eisen“ wieder auf 87% zurück (s. o.). Trotzdem hatte sich der Chlorgehalt der dispersen Phase, wie mehrfach wiederholte Versuche zeigten, nicht geändert, sondern blieb unverändert 3%, war also bemerkenswert

mischen von komplexen Kolloidelektrolyten vom Typus $\left| \text{Fe}(\text{OH})_3 \right| \frac{\text{Fe}}{n\text{Cl}_3}$ zusammen. Das Mengenverhältnis dieser Verbindungen in der kolloiden Phase ändert sich während der Alterung.

kleiner als derjenige der dispersen Phase, die bei niedriger Temperatur (37°) entstanden war. Bei dieser Temperatur betrug nämlich der dem Endzustand nach 60tägiger Alterung entsprechende Chlorgehalt der Micellen etwas mehr als 5% (Tabelle V). Man hätte nun daran denken können, daß der dem wirklichen Gleichgewichtszustand entsprechende Chlorgehalt nicht 5%, sondern 3% betrüge; dann müßte jedoch die disperse Phase noch nach mehreren Monaten erhebliche Mengen Chlor an das Dispersionsmittel abgeben, wofür aber, wie Tabelle V sowie Fig. 3 und 4 zeigen, keinerlei Anzeichen vorliegen.¹⁾

Die Annahme, daß sich die disperse Phase der bei niedriger Temperatur gealterten Lösungen schließlich auf den gleichen Chlorgehalt einstellt wie diejenige von Lösungen, die zuvor bei 80° völlig hydrolysiert und hierauf bei niedriger Temperatur weitergealtert wurden, erscheint um so unwahrscheinlicher, als auch der äußere Habitus dieser Lösungen ein völlig verschiedener ist. Die bei 20° gealterten Lösungen sind gelbbraun und opalescent, die bei 37° gealterten Lösungen sind braun und die bei 80° völlig hydrolysierten Lösungen sind stark rotbraun und besitzen einen viel geringeren Trübungsgrad als die bei niedriger Temperatur gealterten. Im Ultramikroskop sieht man in den bei 20° gealterten Lösungen zahlreiche Submikronen²⁾, während die bei 80° gealterten Lösungen im wesentlichen nur eine diffuse Aufhellung und sehr wenige schwachleuchtende Submikronen zeigen, eine Feststellung, die schon MALFITANO (l. c.) gemacht hat, und die ich bestätigen konnte. Altert man nun eine zuvor auf 80° gebrachte Lösung bei gewöhnlicher Temperatur weiter, so wird ihre Farbe und ihr Trübungsgrad den bei gewöhnlicher Temperatur gealterten Lösungen durchaus nicht ähnlicher. Nimmt man noch dazu, daß der Chlorgehalt der dispersen Phase beider Lösungstypen ein verschiedener ist, so kann von einer Identität keine Rede sein. Obwohl der Gehalt der Lösungen an „kolloidem Eisen“ in beiden Fällen gleich ist, besteht die Möglichkeit, daß es sich hier nur um ein

¹⁾ DHAR und CHAKRAVARTI [*Kolloidzeitschr.* **42** (1927), 124] finden, daß Eisenhydroxydsole noch nach Monaten geringe Mengen Elektrolyte an die intermicellare Flüssigkeit abgeben. In vorliegender Untersuchung wurde gezeigt, daß nach 20 Tagen (bei 37°) bzw. nach 60 Tagen (bei 20°) der Chlorgehalt der Micellen praktisch konstant bleibt. Die nach diesen Zeiten abgegebenen Mengen können nur unbedeutend sein, und eine Senkung des Chlorgehalts der Micellen von 5,5 auf 3% ist daher höchst unwahrscheinlich.

²⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Einige orientierende Versuche mit der Azimutblende von ZSEGVARI ergaben keinen sicheren Anhalt für das Vorhandensein strukturierter Teilchen.

scheinbares Gleichgewicht handelt. Es ist deshalb natürlich nicht gesagt, daß der Zustand, wie er sich nach mehrmonatigem Altern einer verdünnten Eisenchloridlösung bei 37° einstellt, kein Gleichgewichtszustand sein kann. Dieser läßt sich nur nicht exakt beweisen; denn um das Gleichgewicht von der anderen Seite zu erreichen, muß man die Lösung auf hohe Temperatur erwärmen, wodurch eine disperse Phase von anderem chemischem (Chlorgehalt) und kolloidchemischem Charakter (Dispersitätsgrad, vielleicht auch Hydratationsgrad) entsteht.

IV. Der Mechanismus der langsamen Hydrolyse.

Versucht man, aus dem aufgeführten Material ein Bild über den Mechanismus der Eisenchloridhydrolyse zu konstruieren, so kommt man zunächst zu einer Ablehnung der Theorie WAGNER's. Schon die Abnahme der Intensität der Rhodanfärbung bei fortschreitender Alterung läßt sich nicht anders deuten, als daß immer mehr nicht-hydrolysiertes Eisen verschwindet, daß also die Hydrolyse fortschreitet. Auch die Diskussion der Leitfähigkeitsmessungen führt zu dem gleichen Schluß: WAGNER erklärt das starke Ansteigen der Leitfähigkeit durch die Annahme, daß die höchstdispersen Hydroxydteilchen in dem Maße, wie sie sich vergrößern, adsorbierte Salzsäure an die Lösung abgeben, und daß die gesamte während der Alterung freiwerdende Salzsäure in der frischen Lösung an die höchstdispersen Hydroxydteilchen adsorbiert sei.¹⁾ Nach vorliegenden Ultrafiltrationsmessungen strebt eine etwa 0,015-normale Eisenchloridlösung bei gewöhnlicher Temperatur einem Hydrolysegrad von etwa 70% zu; nach der Theorie von WAGNER müßte dieser Hydrolysegrad von vornherein bestehen, d. h. in einer frischen Lösung müßten 70% des Eisens als Eisenhydroxyd in molekulardisperser Form vorliegen. Bei völliger Hydrolyse steigt die Leitfähigkeit in Lösungen der angegebenen Konzentration auf das 2½fache, von 440 auf 1080, also um 640 Einheiten. Diese Differenz entspricht in erster Annäherung der Leitfähigkeit von 1,7 Äquivalenten Salzsäure in der vorliegenden Konzentration, d. h., mindestens 1,7 Äquivalente Salzsäure²⁾, also 57%

¹⁾ Auf die Schwierigkeit, sich einen stärkeren Adsorptionsrückgang beim einfachen Aneinanderlagern von Primärteilchen ohne Verschmelzung (Sammelkristallisation) vorzustellen, sei an dieser Stelle nur hingewiesen.

²⁾ Dieser Wert ist ein Mindestwert, weil dem nichthydrolysierten Anteil der Lösung trotz geringer elektrolytischer Dissoziation ein kleiner Anteil an der Gesamtleitfähigkeit des Systems zukommt, der Anfangswert von 440 rührt somit nicht allein von der abhydrolysierten Salzsäure her.

der gesamten Salzsäuremenge, die aus dem FeCl_3 entstehen kann, müßten in frischen Lösungen adsorbiert sein an 2,1 Äquivalente des als Hydroxyd vorliegenden Eisens (d. h. 70% des vorhandenen Eisens, s. o.). Das Äquivalentverhältnis $\text{Cl}:\text{Fe}$ in diesen hypothetischen Micellen wäre also etwa 0,81, also von der Zusammensetzung des FeCl_3 (Äquivalentverhältnis = 1) nicht sehr weit entfernt. Eisenhydroxydmicellen, die fast 3 Äquivalente Salzsäure adsorbiert haben, sind aber nur schwer vorstellbar, bzw. es ist nicht einzusehen, wodurch sie sich von Molekeln $\text{FeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ unterscheiden, zumal wenn sie durch Auflösen von festem FeCl_3 in Wasser (ohne nachfolgende Alterung) entstanden sind. Aus diesem Grunde ist eine Theorie, die die enorme Leitfähigkeitssteigerung nur auf einen Adsorptionsrückgang zurückführen will, zu verwerfen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß der Hydrolysegrad zu Anfang (d. h. unmittelbar nach dem Auflösen) erheblich kleiner ist als nach der Alterung.

Weiter ist eine wichtige Voraussetzung der WAGNER'schen Theorie nicht erfüllt. Dieser Forscher nimmt an, daß große Eisenhydroxydteilchen weniger Salzsäure absorbieren als kleine, auf dieser Voraussetzung ist seine ganze Theorie aufgebaut. In vorliegender Untersuchung konnte aber festgestellt werden, daß bei niedriger Temperatur gealterte Lösungen, die verhältnismäßig grobdispers sind, mehr Chlor in den Micellen enthalten, als Lösungen, die bei 80° gealtert sind und entsprechend feiner dispers sind. Diese Tatsachen ebenso wie die Analogie zu den Röntgenuntersuchungen an Eisenhydroxydsolen von BÖHM (l. c.) und die Fällungsanomalien (Ungültigkeit der SCHULTZE'schen Regel), die DUCLEAUX¹⁾ schon vor langer Zeit festgestellt hat, deutet darauf hin, daß man nicht berechtigt ist, von einer Adsorption von Salzsäure an Eisenhydroxydteilchen zu sprechen. Es handelt sich hier vielmehr um Oxychloride und damit wird natürlich die Vorstellung vom Adsorptionsrückgang in diesem Falle hinfällig. Es soll hiermit nicht gesagt sein, daß die Oxychloridteilchen nicht noch ihrerseits HCl adsorbieren können. Nur kann die Adsorption und ihr Rückgang nicht als Ursache der enormen Leitfähigkeitserhöhung angesehen werden.

Man gelangt vielmehr zu der Vorstellung, daß sich bei der Auflösung sofort ein Hydrolysegleichgewicht einstellt; dieses verschiebt sich aber während der Alterung im Sinne einer weiteren Bildung von Salzsäure und von kolloiden Hydrolysenprodukten.

¹⁾ *Journ. Chim. Phys.* 5 (1907), 29.

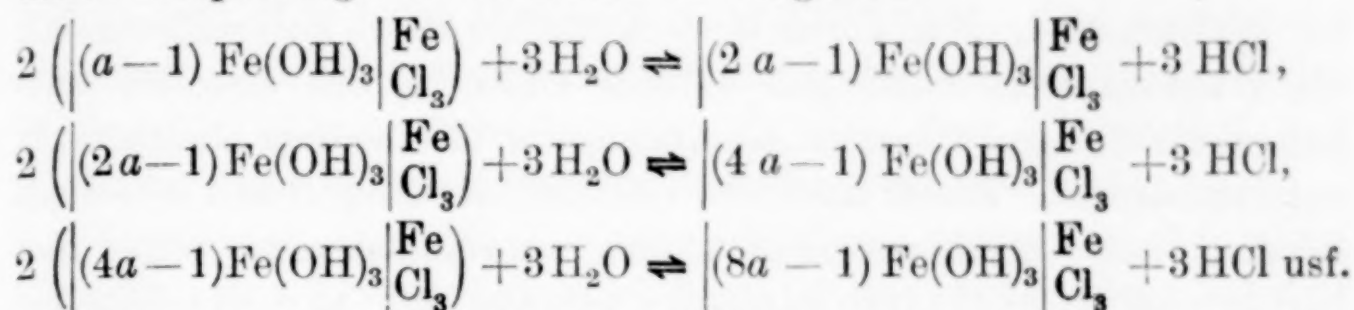
Es ist das große Verdienst von TIAN, ausgesprochen zu haben, daß die Hydrolyse fortschreitet. Er wurde aber der Mannigfaltigkeit der Vorgänge nicht im vollen Umfange gerecht, da er nur ein Hydrolysenprodukt, das Eisenhydroxyd, annahm; gerade dieses aber spielt bei der langsamen Hydrolyse gar keine Rolle. Schon im Jahre 1906 gelangte MALFITANO zu der Auffassung, daß die Zwischenprodukte der Hydrolyse von Eisenchlorid komplexe Eisenoxychloride sein müßten, und die hier aufgeführten Versuchsergebnisse bestätigen diese Anschauung in vollem Umfange. In den bis zum Endpunkt gealterten Lösungen von Eisenchlorid fand ich stets einen Chlorgehalt der dispersen Phase von etwa 5 Äquivalentprozenten; die Endprodukte der Hydrolyse bei 20° und bei 37° entsprechen also durchschnittlich etwa der Zusammensetzung $\left| 19 \text{ Fe(OH)}_3 \right| \text{Fe} \text{Cl}_3$. Weiterhin stellte sich heraus, daß die kolloiden Hydrolysenprodukte, die sich im Anfang des Hydrolysenvorganges bilden, noch erheblich mehr Chlor (etwa 10 Äquivalentprocente) enthalten, entsprechend einer Zusammensetzung $\left| 9 \text{ Fe(OH)}_3 \right| \text{Fe} \text{Cl}_3$.

Extrapoliert man nun dieses Ergebnis bis ins molekulardisperse Gebiet, so gelangt man zu der Vorstellung, daß das Hydrolysenprodukt, mit dem FeCl_3 unmittelbar nach der Auflösung im Gleichgewicht steht, ein Oxychlorid vom schematischen Typus $\left| n \text{ Fe(OH)}_3 \right| \text{Fe} \text{Cl}_3$ ist, wobei n gar keine sehr große Zahl, sehr wahrscheinlich kleiner als 9 ist, d. h. dieses primäre Hydrolysenprodukt enthält noch eine sehr beträchtliche Menge Chlor.¹⁾ Hierdurch findet das Paradoxon, daß Eisenchloridlösungen hydrolytisch abgespaltenes, molekulardispers gelöstes Hydroxyd enthalten, seine Erledigung, die erste Hydrolysenstufe des Eisenchlorids ist vielmehr ein komplexes Eisenoxychlorid, das, wie in Kapitel III gezeigt wurde, noch eine beträchtliche elektrische und wohl auch osmotische Aktivität besitzt.

Die Hydrolyse des Eisenchlorids kann nur durch ein kompliziertes System von Gleichungen wiedergegeben werden. Zunächst stellt sich unmittelbar nach der Auflösung ein Gleichgewicht ein: $a \text{ FeCl}_3 + 3(a-1) \text{ H}_2\text{O} \rightleftharpoons \left| (a-1) \text{ Fe(OH)}_3 \right| \text{Fe} \text{Cl}_3 + 3(a-1) \text{ HCl}$ und zwar mit großer Geschwindigkeit, da es sich um eine Ionenreaktion handelt. Das Oxychlorid $\left| (a-1) \text{ Fe(OH)}_3 \right| \text{Fe} \text{Cl}_3$ ist mole-

¹⁾ Der Einfachheit halber ist zunächst nur ein primäres Hydrolysenprodukt angenommen worden.

kulardispers, a ist kleiner als 10. Die Molekeln dieses Oxychlorids haben die Neigung, sich zusammenzulagern und mit dem Wasser unter Abspaltung von Salzsäure zu reagieren:

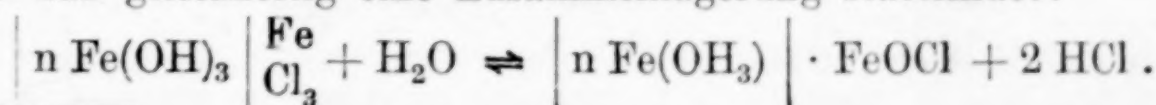


Die zuletzt aufgeführten Reaktionen können mit endlicher Geschwindigkeit vor sich gehen, da sie keine reinen Ionenreaktionen¹⁾ sind. Die bei ihnen entstehenden Produkte seien als sekundäre Hydrolysenprodukte bezeichnet. Man kann sie chemisch auffassen als Kondensationsprodukte des primären Hydrolysenprodukts oder kolloidchemisch als Koagulationsprodukte. Von einer bestimmten Größe des Index n ²⁾ an haben die sekundären Hydrolysenprodukte kolloide Dimensionen; nach den angegebenen Versuchen ist beim Übergang ins kolloide Gebiet $n = 10$. Durch die Bildung der sekundären Hydrolysenprodukte wird das ursprüngliche Hydrolysegleichgewicht:

$$\frac{\left[(a-1) \text{Fe}(\text{OH})_3 \left| \begin{array}{c} \text{Fe} \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right. \right] \cdot [\text{HCl}]^{3(a-1)}}{[\text{FeCl}_3]^a} = K_1$$

dauernd gestört, da das primäre Hydrolysenprodukt $(a-1) \text{Fe}(\text{OH})_3 \left| \begin{array}{c} \text{Fe} \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right.$ infolge der Bildung der sekundären Hydrolysenprodukte verschwindet; es muß also auch FeCl_3 verschwinden und HCl gebildet werden: die Hydrolyse schreitet fort. Das Tempo dieser Gleichgewichtsverschiebung wird durch die Geschwindigkeit der Bildung der sekundären Hydrolysenprodukte (oder kolloidchemisch ausgedrückt: durch die Koagulation des primären Hydrolysenprodukts) angegeben werden. Diese Anschauung steht im Einklang mit dem Befund von TIAN, wonach Zusatz von Gelatine die Leitfähigkeitszunahme von Eisenchloridlösungen verhindert: die Zusammenlagerung der kolloiden Hydrolysenprodukte kann in der Gelatinegallerte nicht stattfinden.

Es muß ferner angenommen werden, daß die Micellen der Hydrolysenprodukte $n \text{Fe}(\text{OH})_3 \left| \begin{array}{c} \text{Fe} \\ \text{Cl}_3 \end{array} \right.$ Salzsäure abspalten können, auch ohne daß gleichzeitig eine Zusammenlagerung stattfindet:



¹⁾ Im Sinne der klassischen Theorie.

²⁾ Die Indices $2a-1, 4a-1$ usw. seien der Kürze halber mit n_1, n_2 usw. bezeichnet.

Durch diese Reaktion wird das Hydrolysenprodukt chlorärmer, aber es wird nicht gröber dispers; sie findet neben dem zuerst geschilderten Reaktionstyp besonders in den Lösungen statt, die bei 80° gealtert sind. Nur durch diese Annahme ist es zu erklären, daß diese feindispersen Lösungen weniger Chlor in den Micellen enthalten als die grobdispersen Lösungen, die bei niedriger Temperatur entstanden sind. Weiter muß aber noch mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß Oxychloridteilchen sich zusammenlagern, ohne daß hierbei ein Austritt von Salzsäure erfolgt; daß also die Micellen sich vergrößern, ohne chlorärmer zu werden (echte Koagulation). Dieser Vorgang wird in besonders hohem Maße in den bei tiefer Temperatur gealterten Lösungen eintreten, deren disperse Phase ziemlich grob, aber sehr chlorreich ist.

Durch die eben diskutierten Reaktionsmöglichkeiten ist aber die Mannigfaltigkeit der bei der langsamen Hydrolyse von Eisenchlorid stattfindenden Vorgänge noch nicht erschöpft. In einer an anderer Stelle¹⁾ erscheinenden Untersuchung wird gezeigt werden, daß die langsame Hydrolyse durch Zusatz von Oxychloridteilchen zu einer frischen Eisenchloridlösung stark beschleunigt wird. Hieraus ist zu folgern, daß die Wahrscheinlichkeit, daß molekulardisperse Oxychloride sich an hochkolloide Oxychloride anlagern, größer ist, als die Wahrscheinlichkeit, daß sie mit sich selbst reagieren (WIEGNER-Effekt).²⁾ Die langsame Hydrolyse von Eisenchlorid hat also einen autokatalytischen Charakter. Ist erst einmal eine geringe Menge kolloider Hydrolysenprodukte gebildet, so wird infolge der impfenden Eigenschaften dieser Hydrolysenprodukte die Geschwindigkeit der Verschiebung des ursprünglichen Hydrolysegleichgewichts erhöht.

Es wurde festgestellt, daß die Reaktion einem Gleichgewicht zustrebt, in welchem bei 20° 70%, bei 37° 87% des Eisens als kolloide Hydrolysenprodukte vorliegen, während bei 80° die Hydrolyse vollständig und das gesamte Eisen in Solform vorhanden ist. Die Lage dieser Gleichgewichtseinstellung ist nur von der Temperatur abhängig, nicht aber vom Dispersitätsgrad oder vom Chlorgehalt des Hydrolysenprodukts. Altert man nämlich eine bei 80° vollständig hydrolysierte Lösung, die sehr feindisperse und chlorarme Teilchen enthält, bei 37° weiter, so stellt sie sich auf das gleiche Verhältnis: „kolloides Eisen“ zu „molekulardisperses Eisen“ ein wie eine

¹⁾ *Kolloidzeitschr.* 1928.

²⁾ WIEGNER u. TUORILA, *Kolloidzeitschr.* 38 (1926), 3; TUORILA, *Kolloidchemische Beihefte* 22 (1926), 191; H. MÜLLER, *Kolloidzeitschr.* 38 (1926), 1.

frische, bei 37° gealterte Lösung, welche gröber disperse und chlorreichere Teilchen enthält. Der Chlorgehalt (und wahrscheinlich auch der Dispersitätsgrad) der Micellen in der auf 80° erhitzten Lösung ändert sich aber beim Weiteraltern auf 37° nicht. Das Verhältnis: „kolloides Eisen“ zu „molekulardisperses Eisen“ ist also innerhalb der analytischen Fehlergrenze unabhängig von dem Chlorgehalt der dispersen Phase (in den Grenzen zwischen 3% und 5,5%).

Die Frage, weshalb die disperse Phase einer bei 80° völlig hydrolysierten Lösung sich beim Weiteraltern bei 37° nicht auf den gleichen Chlorgehalt einstellt, wie eine frische Lösung, die bei 37° gealtert worden war (obwohl das Verhältnis: „kolloides Fe“ zu „molekulardisperses Fe“ in beiden Fällen das gleiche ist) bleibt ungeklärt. Möglicherweise reichen der Chlorgehalt und der Dispersitätsgrad allein zur Charakterisierung der dispersen Phase nicht aus. Man wird wahrscheinlich annehmen müssen, daß bei 80° von vornherein Hydrolysenprodukte von anderem Habitus (Hydratationsgrad?) entstehen als bei tiefer Temperatur, so daß das Endhydrolysenprodukt bei 80° sich beim Weiteraltern bei tiefer Temperatur gar nicht in das Endhydrolysenprodukt umwandeln kann, das bei der Alterung frischer Lösungen bei tiefer Temperatur entsteht. Vielleicht werden Versuche eine Klärung bringen, bei denen man zur Erreichung des Gleichgewichts von der anderen Seite her von einem Gemisch eines chlorfreien (aus Eisencarbonyl hergestellten) Eisenhydroxyds¹⁾ mit der äquivalenten Menge Salzsäure ausgeht. Der Verfasser dieser Zeilen behält sich Untersuchungen in dieser Richtung vor.

V. Der Hydrolysengrad von Lösungen hydrolysierter Salze, deren eines Hydrolysenprodukt kolloid ist.

Man hat den Hydrolysengrad von Metallsalzlösungen, deren eines Hydrolysenprodukt als kolloid angenommen wurde, u. a. mit Hilfe von Leitfähigkeitsmessungen bestimmt (LEY).²⁾ Man setzte z. B. in dem Gleichgewicht



den Leitfähigkeitsanteil des $\text{Al}(\text{OH})_3$ gleich 0 und konnte mit Hilfe der Formel:

$$L = (1 - x) \cdot \mu_1 + x \mu_2, \quad \text{bzw.} \quad x = \frac{L - \mu_1}{\mu_2 - \mu_1} \quad (1)$$

¹⁾ FREUNDLICH und WOSNESSENSKY, *Kolloidzeitschr.* **33** (1923), 222.

²⁾ *Z. phys. Chem.* **30** (1899), 236.

den Hydrolysengrad berechnen, wobei L die gefundene Leitfähigkeit, μ_1 die Leitfähigkeit des unzersetzten Salzes, μ_2 die Leitfähigkeit der abgespaltenen Salzsäure und x den Hydrolysengrad bedeutet. Ganz analog gestaltet sich die Berechnung mit Hilfe von Messungen der Gefrierpunktserniedrigung bzw. Siedepunktserhöhung. In vorliegender Untersuchung ist nun für das FeCl_3 gezeigt worden, daß die in frischen Lösungen befindlichen Hydrolysenprodukte noch eine beträchtliche Eigenleitfähigkeit besitzen. Die Verhältnisse liegen wahrscheinlich in frischen Aluminiumchloridlösungen nicht anders, nur findet hier keine sehr bedeutende Zusammenlagerung der primären Hydrolysenprodukte statt; denn auch gealterte Aluminiumchloridlösungen (n/20) passieren zu etwa 98% auch die dichtesten Ultrafilter, enthalten also zum mindesten sehr geringe Mengen kolloider Hydrolysenprodukte.¹⁾

Da, wie vorhin erwähnt, die basischen Hydrolysenprodukte vermutlich auch des AlCl_3 noch eine beträchtliche Eigenleitfähigkeit besitzen, muß obige Gleichung umgewandelt werden in:

$$x' = \frac{L - \mu_1}{\mu_2 + \mu_3 - \mu_1}, \quad (2)$$

wobei μ_3 die nicht bekannte Leitfähigkeit der durch Hydrolyse entstandenen Oxychloride darstellt. Der Vergleich dieser Formel mit der von LEY verwandten zeigt, daß die nach Formel (2) errechneten Werte kleiner sein müssen, als die von LEY errechneten. Die von LEY gegebenen Werte für den Hydrolysengrad stellen also obere Grenzwerte dar.

Zusammenfassung.

1. Mittels einer etwas modifizierten Ultrafiltration (Differential-ultrafiltration) wurde in verdünnten Eisenchloridlösungen während der Alterung der Gehalt an kolloiden Hydrolysenprodukten bestimmt; gleichzeitig wurde die Alterung mittels Leitfähigkeitsmessung verfolgt.

¹⁾ Nebenbei sei noch erwähnt, daß auch 0,6%ige Lösungen von Natriumsilikat ($2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) und 0,7%ige Lösungen von Natriumaluminat ($\text{Al}:\text{Na} = 1:2,2$) durch 10%ige Membranen ultrafiltriert wurden (die Membranen werden durch diese schwach alkalischen Lösungen nicht geschädigt). Frische Lösungen passierten völlig ungehindert, aber auch gealterte Lösungen zeigten nur einen sehr geringen Kolloidgehalt (nicht über 5%). Es steht danach fest, daß man Natriumaluminatlösungen nicht, wie es bisweilen geschah, als durch NaOH stabilisierte $\text{Al}(\text{OH})_3$ -Sole ansprechen kann. Für den Zustand der Wasserglaslösungen beweist das angegebene Resultat nichts, denn man weiß, daß Kieselsäuresole so hochdispers sein können, daß sie Dialysier- und Ultrafiltermembranen passieren (MYLIUS und GROSCHEFF, BECHHOLD).

2. Es zeigte sich, daß frische Eisenchloridlösungen sich beim Altern bei niedriger Temperatur auf einen Gleichgewichtszustand hinsichtlich des Gehalts an kolloiden Hydrolysenprodukten einstellen. Man findet den gleichen Gehalt an kolloiden Hydrolysenprodukten, wenn man zuvor bei höherer Temperatur völlig hydrolysierte Lösungen bei niedriger Temperatur weiteraltert. Möglicherweise handelt es sich nur um scheinbare Gleichgewichte, denn es ist nicht möglich, die Gleichgewichtseinstellung von der anderen Seite her zu bewirken, ohne daß irreversible Zustandsänderungen der Micellen vor sich gehen; die bei höherer Temperatur entstandenen Hydrolysenprodukte enthalten nämlich auch nach dem Weiteraltern bei tiefer Temperatur weniger Chlor als die bei tieferer Temperatur entstandenen.

3. Untersuchungen über die Eigenleitfähigkeit und den Chlorgehalt der kolloiden Hydrolysenprodukte erwiesen, daß beide Größen im Verlaufe der Reaktion kleiner werden. Hieraus wird gefolgert, daß Eigenleitfähigkeit und der Chlorgehalt der in frischen FeCl_3 -Lösungen vorliegenden Hydrolysenprodukte bedeutend sein müssen. Die bei niedriger Temperatur entstandenen Hydrolysenprodukte enthalten mehr Chlor als die bei hoher Temperatur (80°) entstandenen; auch sind sie gröber dispers als jene.

4. Die neueren Theorien von WAGNER und von TIAN werden diskutiert. Auf Grund vorliegender Ergebnisse wird eine Theorie des Mechanismus der langsamen Hydrolyse aufgestellt, die zum Teil auf die alten Anschauungen von MALFITANO zurückgreift. Es wird angenommen, daß sich unmittelbar nach dem Auflösen ein Hydrolysen-Gleichgewicht einstellt; das Hydrolysenprodukt ist ein ziemlich chlorreiches Oxychlorid. Dieses verändert sich mit der Zeit (bei den verschiedenen Temperaturen in verschiedener Weise) unter Bildung von chlorärmeren, gröber dispersen Hydrolysenprodukten, wodurch eine Verschiebung des primären Gleichgewichts im Sinne einer fortschreitenden Hydrolyse bewirkt wird.

5. Auf Grund der unter 3. angegebenen Erkenntnisse werden ältere Bestimmungen des Hydrolysengrades ähnlicher Salze diskutiert.

Herrn Professor Dr. H. BECHHOLD und Herrn Dr. H. KARPLUS danke ich für das große Interesse, das sie meinen Untersuchungen entgegenbrachten, sowie für manchen wertvollen Ratschlag.

Frankfurt a. M., Institut für Kolloidforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1928.

Einiges über Dampfspannungen von einheitlichen Stoffen und von binären Gemischen.

Dampfdrucke von Quecksilber und Graphit.

Von J. J. VAN LAAR.

A. Theoretische Herleitung der Dampfdruckgleichung.

I.

Oft werden bei der Aufstellung von Dampfdruckgleichungen gewisse Fehler gemacht; hauptsächlich dadurch, daß nicht von der einfachen und erprobten Methode des thermodynamischen Potentials ausgegangen wird.

Beim Gleichgewicht Flüssigkeit(1)-Dampf(2) folgt nämlich aus der Gleichheit der thermodynamischen Potentiale der beiden Phasen:¹⁾

$$e_1 - T s_1 + p v_1 = e_2 - T s_2 + p v_2 ,$$

oder

$$(e_2 - e_1) + p (v_2 - v_1) = T (s_2 - s_1) .$$

Hierin ist offenbar das erste Glied die totale (molekulare) Verdampfungswärme L , während $e_2 - e_1$ die innere (molekulare) Verdampfungswärme λ vorstellt, und $p (v_2 - v_1) = W$ die äußere Arbeit. Wir haben demnach für das Verdampfungsgleichgewicht immer zwei Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} L &= (e_2 - e_1) + p (v_2 - v_1) \\ L &= T (s_2 - s_1) \end{aligned} \right\} , \quad (1)$$

von welcher die erste die Verdampfungswärme L bestimmt (denn $e_2 - e_1$ und $v_2 - v_1$ können mit Hilfe einer Zustandsgleichung berechnet werden), während die zweite, wie wir sogleich sehen werden, nicht L , sondern den Dampfdruck p bestimmt.

Betrachten wir jetzt den einfachen Fall, daß in der Zustandsgleichung

$$p + \frac{a}{v^2} = \frac{R T}{v - b}$$

¹⁾ Vgl. auch „Die Zustandsgleichung von Gasen und Flüssigkeiten“, Leipzig bei Leopold Voss, 1924, S. 265—272. Auch *Proceed. K. Akad. Wet. Amsterdam* 30 (1927), 383—400.

a und b nicht von T abhängig sind (in Wirklichkeit ist das nicht der Fall, aber diese Abhängigkeiten heben sich bei gewöhnlichen Stoffen nahezu auf), und daß auch b keine Funktion von v ist. (a kann immer unabhängig von v vorausgesetzt werden). Wir machen dann einen gewissen Fehler, worauf wir sogleich (in § II) noch zurückkommen. Die Zustandsgleichung ergibt alsdann bekanntlich:

$$e = k T - \frac{a}{v},$$

wo k die spezifische Wärme bei konstantem (unendlich großem) Volum ist, und a/v die potentielle Energie der anziehenden Kräfte. Die erste der Gleichungen (1) wird dann:

$$L = (k_2 - k_1) T + \left(\frac{a_1}{v_1} - \frac{a_2}{v_2} \right) + p(v_2 - v_1).$$

Nun ist $k_2 = k_1$ (beziehen sich beide auf $v = \infty$), während bei Temperaturen, welche weit genug von der kritischen Temperatur entfernt sind (z. B. zwischen Schmelz- und Siedepunkt), a_2/v_2 gegenüber a_1/v_1 vernachlässigt werden kann, und ebenso v_1 gegenüber v_2 . Dadurch wird schließlich:

$$L = \frac{a_1}{v_1} + R T, \quad (2)$$

da für $p v_2$ kann geschrieben werden $R T$.

Hieraus ersieht man wohl, daß sogar bei $T = 0$ (welche Annahme nur beim Helium praktischen Wert hat) L niemals $= 0$ werden kann, denn die innere Verdampfungswärme a/v bleibt immer bestehen, da sowohl a wie v endlich bleiben. Wäre $a = 0$ bei $T = 0$, so würde natürlich keine „Flüssigkeit“ mehr bestehen können und dieselbe mit dem Dampf identisch werden, was Unsinn ist. Immer wird — wie niedrig die Temperatur auch sein möge — Arbeit geleistet werden müssen, um die Flüssigkeit gegen die Wirkung der anziehenden Kräfte in Dampf zu verwandeln! Das wird vielfach von einigen gedankenlosen thermodynamischen Bolschewisten vergessen.¹⁾

Bemerkung. Wäre die Temperaturabhängigkeit von a und b berücksichtigt, so wären neben a/v noch Glieder mit da/dt und db/dt

¹⁾ Ich habe bewiesen, daß Helium bis an die tiefsten Temperaturen (1° abs.) nicht „degeneriert“, und daß die Verdampfungswärme L dem endlichen Werte 17,5 g-cal. pro g/mol. sich nähert. Vgl. meinen ausführlichen Aufsatz in den *Proc. K. Akad. Wet. Amsterdam* 29, 1303—1334, speziell 1331 bis 1332.

hinzugekommen. Aber — wie gesagt — diese heben sich bei gewöhnlichen Temperaturen nahezu auf. Und bei sehr tiefen Temperaturen nähern sich diese Differentialquotienten dem Werte 0. Die Abhängigkeit von b vom Volum spielt bei der Herleitung von L keine Rolle. Bei festen Körpern bleibt alles fast das nämliche; nur kommt dann neben a/v der anziehenden Kräfte noch ein Glied für die potentielle Energie der abstoßenden Kräfte, und ist k_2 nicht $= k_1$. [Vgl. *Proc.* **30** (l. c.), S. 389—392].

II.

Was lehrt uns nun die zweite Gleichung (1)? Für s findet man, unter den nämlichen Voraussetzungen wie oben, was a und b betrifft:

$$s = k \log T + R \log (v - b) + s_0.$$

Mit $b = f(v)$ würde das Glied mit $\log (v - b)$ etwas komplizierter geworden sein. Die zweite Gleichung (1) wird also:

$$L = R T \log \frac{v_2 - b_2}{v_1 - b_1},$$

da die Entropiekonstanten für beide Phasen identisch sind, und auch wiederum $k_2 = k_1$ ist. Aber nach der Zustandsgleichung ist $v - b = R T : (p + a/v^2)$, so daß

$$L = R T \log \frac{p + a_1/v_1^2}{p + a_2/v_2^2}$$

wird. Hierin ist jedoch bei relativ niedrigen Temperaturen p immer gegenüber a_1/v_1^2 vernachlässigbar; dagegen a_2/v_2^2 gegenüber p (v sehr groß; vgl. „Zustandsgleichung“ S. 175), so daß wir schließlich bekommen:

$$L = R T \log \frac{a_1/v_1^2}{p},$$

wodurch also der Dampfdruck p bestimmt ist (und nicht L , wie viele es meinen!), nämlich

$$\log p = - \frac{L}{R T} + \log \frac{a_1}{v_1^2}. \quad (3)$$

Dieses ist die einfachste Form der Dampfdruckgleichung; worin L durch (2) bestimmt wird, und $\log a_1/v_1^2$ (extrapoliert bis auf $T = 0$, siehe § III) die „Dampfdruckkonstante“ ist. Dieselbe steht somit mit dem kritischen Druck in Beziehung. Denn

$$p_k = \frac{1}{27} \lambda \frac{a_k}{b_k^2} = \frac{1}{28} \frac{a_k}{b_k^2}.$$

(mit $\lambda = 27/28$ bei gewöhnlichen Stoffen). Weiter ist $a_k \sim a_0:1,6$, $b_k \sim 1,95 b_0$, so daß $p_k \sim 1/1700 a_0/b_0$ wird, und demnach $a_0/v_0 = a_0/b_0 \sim 1700 p_k$. (Vgl. Zustandsgleichung S. 141, 165 und 248—255).

Ist $b = f(v)$, so werden neben $\log a_1/v_1^2$ noch einige andere Glieder hinzukommen.

Man wird sich darüber verwundern, daß in Gleichung (3) ein Glied mit $\log T$ fehlt. Aus $dL/dt = c_{p_2} - c_{p_1}$ (was nur bei relativ niedrigen Temperaturen richtig ist; siehe Zustandsgl. S. 121—123) würde doch folgen:

$$L = L_0 + (c_{p_2} - c_{p_1}) T,$$

so daß aus der bekannten CLAPEYRON'schen Gleichung für relativ niedrige Temperaturen (die allgemeine Beziehung ist bekanntlich aus Gleichung (1) leicht herzuleiten), nämlich

$$\frac{d \log p}{d t} = \frac{L}{R T^2},$$

folgern würde:

$$\frac{d \log p}{d t} = \frac{L_0 + (c_{p_2} - c_{p_1})_0 T + \dots}{R T^2},$$

d. h.

$$\log p = - \frac{L_0}{R T} + \frac{(c_{p_2} - c_{p_1})_0}{R} \log T + \dots + \text{konst.},$$

wo c_{p_1} bei der Flüssigkeit immer größer ist als c_{p_2} beim Dampf, so daß der Koeffizient von $\log T$ immer negativ ausfallen wird. Nur bei festen Körpern, wo c_{p_1} bei $T = 0$ verschwindet, wird (aber nur in der Nähe von $T = 0$) $c_{p_2} - c_{p_1} = c_{p_2}$ positiv werden können. Nun ist unsere vereinfachende Annahme $b \text{ nicht} = f(v)$ Schuld daran, daß $c_{p_2} = c_{p_1}$ wird. Denn erstens ist bekanntlich $c_{p_2} = c_{v_2} + R$. Doch ist nur dann $c_{p_1} = c_{v_1} + R$, wenn $b \text{ nicht} = f(v)$. Aber $c_{p_2} = c_{v_1} + \Theta R$ ($\Theta = 4 \text{ à } 5$ bei gewöhnlichen Stoffen; vgl. Zustandsgleichung S. 119—121), wenn (wie immer) $b = f(v)$ ist. Ist also $b \text{ nicht} = f(v)$, so wird $c_{p_2} - c_{p_1} = c_{v_2} - c_{v_1}$, sonst $= (c_{v_2} - c_{v_1}) - (\Theta - 1)R$. Aber c_{v_2} ist bei gewöhnlichen Stoffen immer $= c_{v_1}$ (l. c., S. 121), so daß

$$\left. \begin{array}{l} c_{p_2} - c_{p_1} = 0, \text{ wenn } b \text{ nicht} = f(v) \\ c_{p_2} - c_{p_1} = -(\Theta - 1)R, \text{ wenn } b = f(v) \end{array} \right\}.$$

Und hiermit ist die scheinbare Streitigkeit in Formel (3), nämlich das Fehlen eines Gliedes mit $\log T$, gehoben. Es liegt an der Voraussetzung $b \text{ nicht} = f(v)$.

Wir bemerken noch, daß durch obige indirekte Methode der Rückintegration der CLAPEYRON'schen Gleichung die „Dampfdruckkonstante“ unbestimmt bleibt, was nicht der Fall ist mit unserer direkten Methode des thermodynamischen Potentials.

III.

Es bleibt uns jetzt noch übrig der Gleichung (3) eine etwas andere Gestalt zu geben. Setzen wir für L seinen Wert nach Gleichung (2) ein, so wird, mit Weglassung der Indices:

$$\log p = - \frac{a/v + R T}{R T} + \log \frac{a}{v^2}.$$

Durch Reihenentwicklung nach dem MAC LAURIN'schen Satz entsteht aber, unter Beachtung der Zustandsgleichung mit a und b konstant (vgl. Zustandsgleichung S. 239 und 270—271):

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_0} - \frac{R}{a} T - \frac{R^2 v_0}{a^2} T^2 \dots,$$

so daß

$$\frac{a}{v} = \frac{a_0}{v_0} - R T - \frac{R^2 v_0}{a} T^2 \dots$$

wird. (Wir schrieben a_0 und nicht a , weil jetzt das Glied a_0/v_0 richtig bleibt, auch wenn $a=f(T)$ angenommen wird). Aber $\alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dt} \right)_p$ wird bei $T=0$ nach der Zustandsgleichung: $\alpha_0 = \frac{1}{v_0} \left(\frac{v-b}{T} \right)_0 = \frac{R v_0}{a}$, so daß man auch schreiben kann:

$$\frac{a}{v} = \frac{a_0}{v_0} - R T - \alpha_0 R T^2 \dots,$$

wo α_0 also der auf $T=0$ „extrapolierte“ Ausdehnungskoeffizient ist, und a_0 und v_0 die auf $T=0$ „extrapolierten“ Werte von a und v . Gleicherweise folgt aus der Zustandsgleichung:

$$\log \frac{a}{v^2} = \log \frac{a_0}{v_0^2} - 2 \alpha_0 T \dots,$$

so daß wir für Gleichung (3) schreiben können:

$$\log p = - \frac{a_0/v_0}{R T} + \log \frac{a_0}{v_0^2} - \alpha_0 T \quad (b \text{ nicht} = f(v), \quad (3a)$$

wobei das Glied mit $\log a_0/v_0^2$ etwas verwickelter ausfällt, wenn $b = f(v)$ berücksichtigt wird. Auch wird dann noch ein Glied mit $\log T$ hinzukommen, so daß man sehr allgemein schreiben kann:

$$\log p = -\frac{A}{T} - B \log T + C - D T, \quad (3b)$$

wo also $A = \frac{a_0/v_0}{R} = \frac{L_0}{R}$, $B = \frac{c_{p1} - c_{p2}}{R}$, $C = \log \frac{a_0}{v_0^2} +$ Glieder durch $b = f(v)$, und $D = \alpha_0$ ist.

Aus einer richtig und genau aus Dampfdruckmessungen berechneten Gleichung von der Form (3b) kann man folglich die Größe $a_0 = R A v_0$ mit großer Genauigkeit berechnen. Hierin ist dann für R zu setzen $1 : 273,09 = 0,0036618$, und für $v_0 \frac{M}{D_0} : 22416$, um a_0 in „normalen“ Einheiten zu bekommen. In dieser Weise habe ich eine große Anzahl a_0 -Werte bestimmt, auch für Metalle, um das von mir vor zwölf Jahren aufgefundene Gesetz der Additivität von \sqrt{a} zu prüfen.

In sehr vielen Fällen wird das sehr wenig veränderliche Glied mit $\log T$ weggelassen werden können, indem man für T einen Mittelwert eingesetzt denkt, wodurch nur C abgeändert wird. Mit BRIGGS'schen \log wird dann einfach:

$$\log^{10} p = -\frac{A_{10}}{T} + C'_{10} - D_{10} T, \quad (3c)$$

so daß $A = 2,3026 A_{10}$, usw. ist. In einigen Fällen kann sogar das Glied mit T weggelassen werden, so daß alsdann $\log^{10} p = -A_{10}/T + C'_{10}$ wird. In beiden Fällen wird die Größe A nur sehr wenig geändert. Bei sehr tiefen Temperaturen bleibt jedenfalls nach Gleichung (3b) nur übrig:

$$\log p = -\frac{A}{T} + C,$$

da $-B \log T$ verschwindend klein wird gegenüber dem Hauptglied $-A/T$, und $D T$ gegenüber C . Die Größe $\log p$ nähert sich deshalb bei T_0 gehörig dem Werte $-\infty$, während $\frac{d \log p}{d t} = \frac{A}{T^2}$ sich dem Werte $+\infty$ nähern wird. Denn $A = a_0/v_0 : R$ bleibt bis an $T = 0$ einem endlichen Wert beibehalten. (Bei Helium 17,5 g-cal, siehe § I). Ein gewisser Herr DE K. setzt im voraus $\left(\frac{d \log p}{d t}\right)_0 = 0$, was natürlich

nur richtig wäre, wenn $A = 0$ werden könnte (was nicht der Fall ist), um dann daraus zu beweisen, daß $A = 0$ wird bei $T = 0$!¹⁾

B. Die Dampfdruckgleichung und die kritischen Daten des Quecksilbers.

I.

Die Dampfdruckgleichung.

Die von mir berechnete Gleichung²⁾

$$\log^{10} p^{\text{mm}} = -\frac{3167,0}{T} + 7,985 - 0,000135 T \quad (1)$$

gibt mit großer Genauigkeit alle Beobachtungen zwischen -40° und $+880^\circ \text{ C}$ [und sogar bis an die kritische Temperatur (1480° C)] wieder, wie im nachfolgenden gezeigt werden wird. Erstens zwischen -30° und 400° .

t°	p^{mm} Formel	Gefunden					
-30	$8,4 \cdot 10^{-6}$	$7,9 \cdot 10^{-6}$ (V u. E) ³⁾					
0	0,000225	0,00022 (Kn ₂); 0,00021 (S u. M)					
50	0,0138	0,0134 (L u. B) 0,0150 (R u. Y)					
100	0,279	0,279	„	0,270	„		
150	2,77	2,81	„	2,68	„		
200	16,9	17,2	„	17,0	„	16,8 (Y)	14 (J)
250	72,4	74,1	„	75,0	„	74,3	68 „
300	241	246	„	247	„	249	245 „
350	658	670	„	*658	„	673	667 „
{357	{747	{760	„	*{746	„	764	761 „
{358	{760	{773	„	{759	„	777	774 „
400	1545	1566	„	1496	„	*1549	„*1547 „ (extr.)

L u. B bedeutet Tabellen von LANDOLT und BÖRNSTEIN, nämlich Mittelwerte von SMITH u. MENZIES (S. u. M.) (1910), RAMSAY u. YOUNG (R u. Y) (1886), YOUNG (Y) (1891) u. a. J = JENKINS, *Proc. Roy. Soc. London* (A) **110** (1926), 456.

¹⁾ *Zeitschr. f. Phys.* **43** (1927), 509. Obgleich Herr DE K., nachdem ihm von mehreren Seiten die Unrichtigkeit seiner Schlüsse nachgewiesen war, eine Berichtigung gebracht hat [*Zeitschr. f. Phys.* **44** (1927), 755], hat er sich nicht gescheut 6 Monate später in einer anderen Zeitschrift [*Journ. d. chim. phys.* **24** (1927), 621; und nochmals ebenda, 723] dieselben Fehlschlüsse zu veröffentlichen.

²⁾ Vgl. Zustandsgleichung S. 160—161, 247—248, 287—288; auf S. 288 ersieht man, wie genau aus den Beobachtungen zwischen 100° und $880^\circ A = 3167,0$ hervorgeht.

³⁾ VOLMER u. ESTERMANN (V u. E), *Zeitschr. f. Phys.* **7** (1921), 1 (zwischen -64° und 0° C) finden bei -30° $6,48 \cdot 10^{-6} \text{ mm}$. Aber weil diese Forscher den ersten Wert von KNUDSEN [Kn₁; *Ann. d. Phys.* (4), **29** (1909), 179], nämlich 0,0001846 als Grundlage ihrer Messungen genommen haben statt seines zweiten Wertes [Kn₂; *Ebenda* **32** (1910), 838], nämlich 0,00022 (oder besser noch 0,000225),

Man ersieht aus dieser Übersicht, daß der so oft benutzte „erste“ Wert von KNUDSEN (K_{n_1}), nämlich $1,85 \cdot 10^{-4}$ nicht richtig sein kann, weil die zwischen 50° und 400° gefundenen Werte unzweideutig $2,25 \cdot 10^{-4}$ mm bei 0° C ergeben. SMITH und MENZIES fanden den nur wenig verschiedenen Wert $2,07 \cdot 10^{-4}$, aber auch dieser ist vielleicht noch immer etwas zu niedrig.

Haben wir also im obigen gezeigt, daß unsere einfache Formel die experimentellen Ergebnisse zwischen -30° bis an 400° C sehr gut wiedergibt, jetzt lassen wir die Temperaturen von $400-880^\circ$ C folgen, wo die bekannten Messungen von CAILLETET, COLARDEAU und RIVIÈRE (1900) zum Vergleich vorliegen. Wir ersehen wiederum, daß die nämliche Formel auch diese Daten (weit über den Siedepunkt hinausgehend) ausgezeichnet wiedergibt.

t°	$p_{\text{Formel}}^{\text{atm.}}$	Gefunden		t°	$p_{\text{Formel}}^{\text{atm.}}$	Gefunden	
		C, C, R	B ¹⁾			C, C, R	B
400	2,03	2,01	2	700	52,3	50,0	(44)
450	4,23	4,25	4	750	74,2	72,0	(61)
500	8,00	8,00	7	800	102	102	(83)
550	14,0	13,8	12	850	136	137,5	(111)
600	22,9	22,3	21	880	159	162	—
650	35,4	34,0	33	900	176	—	(140)

Weil die p -Werte jetzt in Atm. statt in Millimetern ausgedrückt sind, so muß die Konstante 7,985 um 2,881 vermindert werden, so daß dieselbe 5,104 wird. Die hinzugefügten Werte von BERNHARDT (B) [Physik. Zeitschr. **26** (1925), 265] sind zu niedrig, speziell oberhalb 650° .

In der folgenden Tabelle sind die Werte von p (in Atm.) von 900° bis 1480° (T_k) verzeichnet, welche aus unserer Formel hervorgehen würden. Gehörig finden wir 1150 Atm. für den kritischen Druck, was mit anderen Ergebnissen in Übereinstimmung ist (vgl. § II).

so müssen — wie leicht einzusehen ist — alle Werte von $\log^{10} p_{\text{mm}}$ mit $0,3522 - 0,2662 = 0,0860$ erhöht werden. Da nun bei -30° $\log^{10} p = \log^{10}(6,476 \cdot 10^{-6}) = 0,8113 - 6$ ist, so wird $\log^{10} p$ (korr.) = 0,8973 werden, somit p (korr.) = $7,89 \cdot 10^{-6}$. Die von POINDEXTER [Phys. Rev. (2), **26** (1925), 859] gefundenen Werte zwischen -80° und $+20^\circ$, ebenfalls auf Grundlage von K_{n_1} , sind bei tiefen Temperaturen etwas niedriger als die VOLMER'schen Werte.

¹⁾ Die Werte von BERNHARDT (B) sind in kg/cm^2 ausgedrückt. Wir haben dieselben demnach alle durch 1,033 dividiert, um sie in Atm. zu erhalten.

t°	$p^{\text{atm.}}$ Formel	B	t°	$p^{\text{atm.}}$ Formel	B
900	176	(140)	1250	659	(798)
950	224	(189)	1300	755	(992)
1000	278	(252)	1350	858	(1224)
1050	340	(319)	1400	966	(1548)
1100	409	411	1450	1072	(2160) (extr.)
1150	486	(518)	1480	1150	(2640) (extr.)
1200	569	(644)			

Die Messungen von BERNHARDT scheinen nur unterhalb 1100° zu niedrig, oberhalb 1100° viel zu hoch. Es ist kaum denkbar, daß eine Formel, welche bis 900° gut hält, bei höheren Temperaturen plötzlich in solchem Grade versagen würde; um so mehr, weil die Versuche von BERNHARDT schon zwischen 700° und 900° mit denjenigen von CAILLETET c. s. streitig sind. (Abweichungen bis 25%). Aber zweitens würde ein kritischer Druck von 2640 Atm. statt 1150 Atm. mit anderen Tatsachen absolut streitig sein (vgl. § II).

II.

Die kritischen Daten.

Daß die kritische Temperatur des Quecksilbers bei 1480° C liegt, folgt erstens aus den von Frl. BENDER¹⁾ gefundenen Werten von D_1 und D_2 . In meiner Zustandsgleichung (S. 157—160) habe ich nach diesen Werten und nach den unterhalb 500° von anderen Forschern gefundenen Werten die nachfolgenden Werte durch Interpolation und parabolische Ausgleichung erhalten. Die Werte von D_2 (Dampf) unterhalb 1000° sind berechnet aus $v_2 = RT:p$, oder — da $v_2 = (M:D_2):22416$ ist in normalen Einheiten — mit $R = 1:273,09$:

$$D_2 = \frac{200,64 \cdot 273,09}{22416} \frac{p}{T} = 2,444 \frac{p}{T},$$

wo dann auch p in normalen Einheiten (Atmosphären) ausgedrückt ist.

t°	400	500	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1480
D_1	12,64	12,40	12,13	11,82	11,47	11,04	10,55	9,80	9,15	8,2	7,0	4,60
D_2	0,01	0,02	0,06	0,13	0,23	0,36	0,55	0,85	1,15	1,7	2,5	4,60
$\frac{1}{2}(D_1+D_2)$	6,32	6,21	6,09 ⁵	5,97 ⁵	5,85	5,70	5,55	5,35	5,15	4,95	4,75	4,60

Die kritische Dichte ist somit 4,6 und nicht etwa 4,15, oder sogar 3,8 (GULDBERG). Aus diesen Werten zwischen 400° und 1400°

¹⁾ *Physikal. Zeitschr.* 16 (1915), 246; 19 (1918), 410.

kann man die kritische Temperatur mit großer Annäherung berechnen. Denn in der unmittelbaren Nähe von T_k ist bekanntlich $D_1 - D_2 \propto \sqrt{T_k - T}$, so daß aus den Werten bei 1200° , 1300° und 1400° hervorgehen würde $t_k \sim 1490^\circ \text{ C}$. Bei niedrigeren Temperaturen ist jedoch $D_1 - D_2 \propto \sqrt[3]{T_k - T}$. Aus den Werten bei 700° bis einschließlich 1000° geht dann hervor $t_k \sim 1500^\circ \text{ C}$. Unsere Annahme $t_k = 1480^\circ$ wird daher nicht weit von der Wahrheit entfernt sein. Nach Frl. BENDER wäre die kritische Temperatur etwas höher als 1430° C (korr.), so daß 1480° wohl sehr wahrscheinlich wird.

Nun hat G. MEYER¹⁾ aus den Oberflächenspannungen berechnet $t_k = 1474^\circ \text{ C}$ (+etwa 6°), so daß unsere Annahme $t_k = 1480^\circ \text{ C}$ vollends bestätigt ist. Und $t_k \sim 1700^\circ \text{ C}$ mit einem Druck von über 3000 Atm. (BERNHARDT; aus seinen Versuchen würde jedoch bei 1700° C mehr als 10000 Atm. folgen!) ist also wohl ausgeschlossen.

Warum muß nun p_k in der Nähe von 1150 Atm. liegen? Aus

$$D_1 + D_2 = 13,596 - 0,0024507 t + 0,0002089 t^2,$$

welche Gleichung die Beobachtungen gut darstellt, folgt nämlich $D_0 = 14,28$ (extrap.). Und da $D_k = 4,60$ ist, so wird für den reduzierten Richtungskoeffizienten γ der geraden Verbindungslinie zwischen $\frac{1}{2} d_0 = \frac{7,14}{4,6} = 1,552$ und $d_k = 1$ gefunden:

$$\gamma = \frac{1,552 - 1}{1} = 0,552.$$

Nun wird $b_0 = v_0 = (200,64 : D_0) : 22416 = 627 \cdot 10^{-6}$ (mit $D_0 = 14,2804$). Und da $b_k : b_0$ immer $\sim 2\gamma$ ist (Zustandsgl. S. 141), so wird $b_k \sim 627 \cdot 10^{-6} \cdot 1,104$ oder $b_k \sim 692,2 \cdot 10^{-6}$ (in normalen Einheiten). Aus der Beziehung $p_k = R T_k : 8 b_k$ berechnet man dann $p_k \sim 1753 \cdot 0,0036618 : 5538 \cdot 10^{-6}$, d. h. $p_k \sim 1160 \text{ Atm.}$

Der aus unserer Formel berechnete Wert $p_k = 1150 \text{ Atm.}$ wird somit wiederum vollständig bestätigt, während der von BERNHARDT angegebene Wert $> 3000 \text{ Atm.}$ (ja sogar $> 10000 \text{ Atm.}$) absolut unmöglich ist. Wir können demnach mit einiger Gewißheit annehmen:

$$\underline{t_k = 1480^\circ \text{ C};} \quad \underline{p_k = 1150 \text{ Atm.};} \quad \underline{D_k = 4,60,} \quad (2)$$

während die Dampfdrucke zwischen Schmelzpunkt ($\sim -40^\circ \text{ C}$) und kritische Temperatur ($\sim 1480^\circ \text{ C}$) durch die eine einfache Gleichung (1) wiedergegeben werden.

¹⁾ Physikal. Zeitschr. 22 (1921), 76.

C. Die Sublimationskurve des Graphits. Schmelz- und Siedepunkt.

I.

Im Jahre 1920 habe ich die Dampfdruckgleichungen von verschiedenen anorganischen und organischen Stoffen auf rein theoretischer Grundlage berechnet¹⁾, und für Kohlenstoff (Graphit) gefunden (l. c. S. 651):

$$\log^{10} p^{\text{atm.}} = -\frac{47120}{T} - 3 \log^{10} T + 20,24,$$

oder, wenn man in $\log^{10} T$ für T den Mittelwert $T = 4000$ einsetzt:

$$\log^{10} p^{\text{atm.}} = -\frac{47120}{T} + 9,4 \text{ (Sublim.-kurve; v. L. theor., 1920). } \quad (1)$$

Für die Berechnung sind nur zwei Ergebnisse benutzt, erstens der Wert von a_0 beim Kohlenstoff, nämlich 0,1024 in normalen Einheiten ($\sqrt{a_0} = 0,32$), schon 1917 von mir berechnet; und zweitens die Ausdehnungsformel von festem Graphit nach DAY und SOSMAN (1912), nämlich

$$v = v_0 (1 + 1,65 \cdot 10^{-6} t + 0,48 \cdot 10^{-8} t^2).$$

In der Formel (3a) oder (3b) von Kap. A war jetzt zufolge der Beziehung $A = \frac{a_0}{v_0} : R$ auch A bekannt, indem v_0 aus obiger Formel berechnet wurde. Aber aus dieser nämlichen Formel konnte man auch $\alpha_0 = \frac{1}{v_0} \left(\frac{dv}{dt} \right)_0$ berechnen; und diese Größe wurde mit a_0 und v_0 zur

Berechnung von B benutzt. Weiter konnte auch $C = \log \frac{a_0}{v_0^2}$ (+ Glieder durch $b = f(v)$) mit Hilfe der nämlichen Größen berechnet werden, während das Glied $-\alpha_0 T$ vernachlässigbar ist.

Die Formel (1) ergab für die Sublimationswärme $L_1 = 47120 \times \times 4,574$, d. h.

$$\underline{L_1 = 215,5 \cdot 10^3 \text{ g/cal. (v. L., 1920),}}$$

während aus den Versuchen von LUMMER (1914—1918) $10^{-3} L_1 = 298$ bis 283 erfolgt, und aus denjenigen von Frl. KOHN (1920) 163,5²⁾. TRAUTZ³⁾ berechnete sogar 82,4 (Siedepunkt 3800° abs.), aber

¹⁾ *Rec. Tr. Chim. Pays Bas*, 39 (1920), 215—142, 371—410 und speziell 647—655 (Kohlenstoff).

²⁾ Vgl. auch meine Aufsätze in dem *Rec. Tr. Chim. Pays Bas* 43 (1924), 598—599 und in den *Compt. rend.* 178 (1924), 2250.

³⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 104 (1918), 169—211.

WEINBERG¹⁾ war mit $10^{-3} L_1 = 179$, aus verschiedenen thermochemischen Daten berechnet, der Wahrheit am nächsten. In bezug auf den Schmelzpunkt herrschte mehr Einstimmigkeit. So gaben

LUMMER (1914—1918)	3900° abs	RYSCHKOWITSCH c. s. (1925—1926)	
PIRANI c. s.	3700—3800		3800—3900
HAGENBACH c. s. (1924)	3900	FAJANS (1925)	3800
		ALTERTHUM c. s. (1925)	3825

so daß man wohl mit einiger Gewißheit

$$\underline{T_{\text{schm.}} = 3850^\circ \text{ abs.}}$$

annehmen kann.

Was den Siedepunkt betrifft, so würde nach meiner Formel T_s etwas oberhalb 5100° abs. gelegen sein, denn diese Temperatur würde für die Sublimationskurve gelten; auf der Dampfdruckkurve, welche oberhalb 3850° etwas weniger steil verläuft als die erstere Kurve, wird daher $p = 760^{\text{mm}}$ erst bei einer etwas höheren Temperatur, z. B. 5300° abs. erreicht sein, so daß man annehmen kann:

$$\underline{T_s \sim 5300^\circ \text{ abs. (v. L., 1920).}}$$

Die Versuche von LUMMER, RYSCHKOWITSCH, KOHN und GUCKEL (1924) usw. ergaben alle $\pm 4200^\circ$ abs., viel zu niedrig, wie zum ersten Male von HERBST²⁾ — welcher sich gegen ALTERTHUM c. s. mit ihren viel zu hohen Dampfdrucken zwischen 2000° und 3500° abs. (und das nämliche gilt von den Drucken von RYSCHKOWITSCH c. s. zwischen 3500° und 4300° abs.) kehrte — ausgesprochen wurde.

II.

HERBST dann betont sehr richtig, daß die Bogenlampen-Druckkurven keine reinen Siedekurven sind, und daß ein Siedepunkt bei 4200° Unsinn ist, weil in der freien Atmosphäre (also bei 760 mm) nichtsiedende flüssige Kohle von ihm mit Gewißheit bis 4700° und 4900° abs. beobachtet wurde. Er setzt $T_s = 5500^\circ$ und 6000° , aber das ist meines Erachtens wiederum zu hoch.

Auch BORN³⁾, welcher alle früheren Messungen resumiert und kritisch bespricht, scheint am Schluß seines Aufsatzes einen Siedepunkt oberhalb 4200° wahrscheinlicher zu finden, und ebenfalls die Bogenlampendrucke als nicht identisch mit den Dampfdrucken zu betrachten. Er zitiert auch meine Arbeit, aber nicht die grund-

¹⁾ Ber. 53 II (1920), 1351.

²⁾ Physikal. Zeitschr. 27 (1926), 366; Zeitschr. f. techn. Physik 7 (1926), 467.

³⁾ Zeitschr. f. techn. Physik 7 (1926), 24.

legende von 1920, sondern nur (und noch unrichtig) diejenige von 1924, ohne darauf weiter einzugehen.¹⁾

Dennoch bin ich der erste gewesen, welcher schon 1920 das Problem richtig gelöst hat. Denn 3 Jahre später fanden WERTENSTEIN und JEDRZEJWSKI²⁾ längs experimentell viel sicherem Wege, nämlich durch Bestimmung der Verdampfungsgeschwindigkeit nach KNUDSEN und LANGMUIR, als Resultat ihrer Versuche:

$$\log^{10} p^{\text{mm}} = - \frac{47000}{T} - 0,75 \log^{10} T + 14,87, \quad (2)$$

oder mit $T = 4000^\circ$ in $\log^{10} T$, und mit Verminderung der neuen Konstante 12,17 um 2,88, um p in Atmosphären zu erhalten:

$$\log^{10} p^{\text{atm.}} = - \frac{47000}{T} + 9,3 \text{ (Sublim. Kurve, W u. J exp., 1923),} \quad (2a)$$

identisch mit meiner obigen (siehe I) in 1920 auf rein theoretischem Wege hergeleiteten Formel (1). FAJANS schätzt die Schmelzwärme auf ungefähr $10 \cdot 10^3$ g/cal (ich berechnete aus den RYSCHKOWITSCH'schen Versuchen 11,1), so daß (mit $L_1 = 215,0$ nach W und J) die Verdampfungswärme $L_2 = 215,0 - 11,0 = 204$ g/cal betragen würde.

Siehe hier zum Schluß die meines Erachtens wahrscheinlichsten Werte von p^{mm} zwischen 2000° und 6000° abs. (vorbei 3850° abs. auf die Verlängerung der Sublimationskurve), berechnet auf Grund der obigen Formel (2) mit $-0,75 \log^{10} T$ von W und J.

$T^{\text{abs.}} =$	2000	2500	3000	3500	3850	4000	4200	4500	5100	5500	6000
$p^{\text{mm}} =$	$7,8 \cdot 10^{-12}$	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,9 \cdot 10^{-4}$	$6,1 \cdot 10^{-2}$	0,94	2,6	9,2	48,5	746	3310	15960 =
									4,4Atm.	21Atm.	

Der Druck ist also = 760 mm bei $T = 5104^\circ$ abs. (auf der verlängerten Sublimationskurve). Der Siedepunkt liegt deshalb noch etwas höher (z. B. bei 5300° abs.). Der Dampfdruck bei 3850° abs. (Schmelzpunkt) ist noch nicht 1 mm, und derjenige bei 4200° abs. auf der Dampfdruckkurve (der frühere „Siedepunkt“) sicherlich unterhalb 9 mm (statt 760 mm!).

Liegt der Siedepunkt wirklich bei 5300° abs., so würde (mit $T_k : T_s = 1,5$) die kritische Temperatur des Kohlenstoffs ungefähr 8000° abs. betragen, und der kritische Druck etwa 1500 Atm.

¹⁾ Vgl. die zweite Fußnote von § 1.

²⁾ *Compt. rend.* 177 (1923), 316—318; vgl. auch die soeben unter ¹⁾ zitierten Notizen von 1924.

D. Die Dampfdrucke von binären Gemischen.

I.

Wir setzen als bekannt voraus, daß bei einem binären flüssigen Gemisch die molekularen thermodynamischen Potentiale der beiden Komponenten gegeben sind durch¹⁾

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \frac{\partial Z}{\partial n_1} = C_1 + \frac{\alpha x^2}{(1+rx)^2} + RT \log(1-x) \\ \mu_2 &= \frac{\partial Z}{\partial n_2} = C_2 + \frac{\alpha(1-x)^2}{(1+r)(1+rx)^2} + RT \log x \end{aligned} \right\},$$

worin C_1 und C_2 Funktionen von T sind, und weiter α und r gegeben sind durch

$$\alpha = \frac{a_1 v_2^2 - 2a_{12} v_1 v_2 + a_2 v_1^2}{v_1^3}; \quad r = \frac{v_2 - v_1}{v_1}.$$

Bei Temperaturen, welche weit genug von der kritischen Temperatur entfernt sind (z. B. zwischen Schmelz- und Siedepunkt), kann man v durch b ersetzen (bei gewöhnlichen Stoffen wird bei $T = \frac{1}{2} T_k$ v ungefähr $= 1,07 b$ sein) und bekommt dann:

$$\alpha = \frac{a_1 b_2^2 - 2a_{12} b_1 b_2 + a_2 b_1^2}{b_1^3}; \quad r = \frac{b_2 - b_1}{b_1}. \quad (1)$$

Aber die hier vorkommenden Größen b und a sind nicht identisch mit den Größen b_k und a_k bei T_k . Bei „gewöhnlichen“ Stoffen ist bei $T = \frac{1}{2} T_k$ $b \sim \frac{2}{3} b_k$ und $a \sim 1,5 b_k$, so daß die b alle 1,5mal kleiner, die a 1,5mal größer sind als bei T_k (vgl. auch Zustandsgleichung S. 165 und 248—255). Und da α von der Ordnung a/b ist, so wird — wenn man irrtümlich die kritischen Größen einsetzt, α ungefähr $2\frac{1}{4}$ mal zu klein berechnet werden.

Das macht auch Herr WEISSENBERGER, welcher in seinen theoretischen Erörterungen auf Grundlage meiner Theorie die große Veränderlichkeit von a und b nicht berücksichtigt hat. Dabei setzt er irrtümlich $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ voraus, was nur erlaubt ist bei Komponenten, welche chemisch absolut keine gegenseitige Bindungstendenzen bzw. „übernormale“ Anziehungen zeigen (fast ideale Gemische) — während bei den meisten von ihm untersuchten Stoffen gerade das Gegenteil der Fall ist, so daß dort $a_{12} > \sqrt{a_1 a_2}$ wird. Dadurch fällt α in diesen Fällen nicht klein positiv, „vernachlässigbar“ aus, wie Herr WEISSENBERGER irrtümlich berechnet, sondern groß

¹⁾ Vgl. die elementare Herleitung dieser Beziehungen von RICHARD LORENZ und mir in der *Z. anorg. u. allg. Chem.* **145** (1925), 239—250.

negativ! Und dieser relativ große negative Wert von α erklärt die oft große negative Abweichung seiner Dampfdruckkurven von der idealen RAOULT'schen Geraden. Wir kommen hierauf sogleich näher zurück. Jedenfalls können wir Herrn WEISSENBERGER dankbar sein für das umfangreiche Material, welches er und seine Mitarbeiter uns gegeben haben; und ich persönlich dafür, daß er die richtige Theorie der binären Gemische — von VAN DER WAALS in ihren Hauptlinien geschaffen, und von mir weiter ausgearbeitet und auf die verschiedenartigsten Probleme angewandt — wenigstens berücksichtigt hat, was schon viel ist im Lande, wo viele Dolezaleker wohnen!

Beim binären Gasgemisch verschwinden selbstverständlich die Glieder mit αx^2 usw., weil bei Gasen a/v , wegen des sehr großen Wertes von v , völlig vernachlässigt werden kann. Hingegen kommt jetzt ein Glied mit $\log p$ hinzu, welches bei flüssigen Gemischen verschwindet. Denn in der ursprünglichen Gleichung für μ kommt $\log(p + a/v^2)$ vor. Bei Flüssigkeiten wird das $\log a/v^2$ oder $\log a/b^2$, welches als quasi-unveränderlich mit der Zusammensetzung x bei der Temperaturfunktion C untergebracht ist. Bei Gasen hingegen ist a/v^2 klein gegenüber p , wie wir das alles in § 1 von Kap. A schon bemerkt haben, und behält man $\log p$. Wir haben somit in der Dampfphase:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1' &= C_1' + RT \log(1 - x') + RT \log p \\ \mu_2' &= C_2' + RT \log x' + RT \log p \end{aligned} \right\}.$$

Nun ist $p(1 - x') = p_1$ und $p x' = p_2$, wo p_1 und p_2 die sogenannten „Partialdrucke“ der Gaskomponenten sind, und es wird einfach:

$$\mu_1' = C_1' + RT \log p_1; \quad \mu_2' = C_2' + RT \log p_2.$$

Beim Gleichgewicht zwischen einer Komponente der flüssigen Phase und der korrespondierenden Komponente der Dampfphase ist aber

$$\mu_1 = \mu_1'; \quad \mu_2 = \mu_2',$$

folglich

$$\left. \begin{aligned} C_1 + \frac{\alpha x^2}{(1 + r x)^2} + RT \log(1 - x) &= C_1' + RT \log p_1 \\ C_2 + \frac{\alpha(1 - x)^2}{(1 + r)(1 + r x)^2} + RT \log x &= C_2' + RT \log p_2 \end{aligned} \right\}.$$

Ist $x = 0$, so wird $p_1 = P_1$ (der Dampfdruck der reinen ersten Komponente), und ist $x = 1$, so wird $p_2 = P_2$ (der Dampfdruck der reinen zweiten Komponente). Das gibt also:

$$C_1 - C_1' = RT \log P_1; \quad C_2 - C_2' = RT \log P_2,$$

so daß wir mit

$$\frac{\alpha}{R T} = \beta$$

nach Dividierung durch $R T$ bekommen:

$$\left. \begin{aligned} \log P_1 + \frac{\beta x^2}{(1 + r x)^2} + \log (1 - x) &= \log p_1 \\ \log P_2 + \frac{\beta (1 - x)^2}{(1 + r)(1 + r x)^2} + \log x &= \log p_2 \end{aligned} \right\},$$

d. h.

$$p_1 = P_1 (1 - x) e^{\frac{\beta x^2}{(1 + r x)^2}}; \quad p_2 = P_2 x e^{\frac{\beta (1 - x)^2}{(1 + r)(1 + r x)^2}},$$

und schließlich — da $p = p_1 + p_2$ ist:

$$p = P_1 (1 - x) e^{\frac{\beta x^2}{(1 + r x)^2}} + P_2 x e^{\frac{\beta (1 - x)^2}{(1 + r)(1 + r x)^2}}, \quad (2)$$

und nicht etwa $p = P_1 (1 - x) + P_2 x$, wie die Dolezaleker meinen.¹⁾

II.

Betrachten wir jetzt den speziellen Fall, daß nur der erste Komponent flüchtig ist, d. h. daß der Partialdruck des hinzugefügten zweiten Stoffes vernachlässigbar ist, wie das bei den vielen Messungen von WEISSENBERGER fast ausnahmslos der Fall ist. Dann wird einfach:

$$p = P_1 (1 - x) e^{\frac{\beta x^2}{(1 + r x)^2}}, \quad (2a)$$

¹⁾ Wir wollen hier noch auf den gewiß komischen Umstand aufmerksam machen, daß K. T. HERZFELD und W. HEITLER im *Z. f. Elektrochem.* **31** (1925), 536 die obige Formel (2) [vgl. auch meinen grundlegenden Aufsatz in der *Z. f. physikal. Chem.* **72** (1910), 723—751] viel zu kompliziert finden, und daher selber an die Arbeit gezogen sind, um eine bessere und einfachere Formel aufzustellen. Und dann kommt . . . die nämliche Formel (2) heraus, nur mit $r = 0$! (was nur richtig ist, wenn zufälligerweise $v_2 = v_1$ ist). Aber schon VAN DER WAALS und ich selber [vgl. z. B. meine „sechs Vorträge“ (Vieweg) vom Jahre 1906, S. 99, Formel (1), S. 101, Formel (2) und S. 102—103, wo überall $r = 0$ gesetzt ist] haben mehrmals die vereinfachte Formel

$$\beta = P_1 (1 - x) e^{\beta x^2} + P_2 x e^{\beta (1 - x)^2}$$

angewendet, wenn r sehr klein ist. Niemand auf der betreffenden Versammlung hat das bemerkt, und so werden wir es noch erleben, daß die schon mehr als zwanzig Jahre alte Formel (2) mit oder ohne $r = 0$ noch auf den Namen von . . . Herrn HERZFELD kommt!

so daß p sich von $P_1(1-x)$ (RAOULT-VAN'T HOFF'sche Gesetz) durch den Faktor $e^{\frac{\beta x^2}{(1+rx)^2}}$ unterscheidet.

Nun muß man nicht α (bzw. $\beta = \alpha : RT$) unrichtig mit den kritischen Größen a_k und b_k berechnen, wobei dann noch $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ gesetzt wird, wodurch $\alpha = (b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2 : b_1^3$ klein positiv ausfällt — sondern aus den Versuchen β und r berechnen, und dann nachher a_{12} aus (1). Die so gefundenen Werte von $a_{12} - \sqrt{a_1 a_2}$ werden dann ein Maß sein für die von Herrn WEISSENBERGER gesuchten chemischen „Verwandtschaftstendenzen“. Wir werden an einem Beispiel zeigen, wie die Rechnung sich gestaltet. Aus der großen Anzahl vorliegender Paare wählen wir

Aceton + Anilin (20° C).¹⁾

Hier ist P_1 (Aceton) = 179,6 mm bei 20° C, $P_2 \sim 0$. Weiter stellt x Molproz. Anilin vor.

x	$1-x$	$P_1(1-x)$	$p_{\text{Weiß.}}$	$\ln \frac{p}{P_1(1-x)} = \frac{\beta x^2}{(1+rx)^2}$	$\frac{\beta}{(1+rx)^2}$	$\frac{3,8}{(1+1,3x)^2}$
0,1	0,9	161,6	157,2	- 0,02761	- 2,76	- 2,98
0,2	0,8	143,7	130,1	- 0,09943	- 2,49	- 2,39
0,3	0,7	125,7	104,9	- 0,1809	- 2,01	- 1,97
0,4	0,6	107,8	83,2	- 0,2590	- 1,62	- 1,65
0,5	0,5	89,8	63,2	- 0,3513	- 1,41	- 1,40
0,6	0,4	71,8	47,1	- 0,4216	- 1,17	- 1,20
0,7	0,3	53,9	32,1	- 0,5183	- 1,06	- 1,04
0,8	0,2	35,9	18,9	- 0,6416	- 1,00	- 0,91
0,9	0,1	18,0	8,3	- 0,7741	- 0,96	- 0,81

Man sieht, daß die Werte von $\beta : (1+rx)^2$ nicht konstant sind ($= \beta$, wenn $r = 0$ wäre), sondern ziemlich stark abnehmen, was auf einen relativ hohen Wert von r hinweist. Am genauesten geben die Werte

$$\underline{\beta = 3,8; \quad r = 1,3}$$

die Versuchsergebnisse wieder, wie aus obiger Tabelle hervorgeht. Nur die Randwerte ($x = 0,1$ und $0,9$) weichen etwas ab, es übt dann ein geringer Versuchsfehler einen großen Einfluß aus. Die theoretische Bedeutung von r als $(v_2 - v_1) : v_1$ verliert hier seinen

¹⁾ Wiener Monatshefte Chem. 46 (1925), 301. Alle Beobachtungsreihen sind nach diesem Beispiel durchzurechnen. Herr W. setze nur ein Dutzend tüchtige Rechner an die Arbeit!

Sinn, da sowohl Aceton wie Anilin assoziierte Stoffe sind, während unsere Theorie — was die Bedeutung der eingeführten Größen betrifft — nur für nichtassoziierte Stoffe gilt, wo die wahren Molekulargewichte M und die Dichten D in $v = M:D$ sich nicht mit dem Mischungsverhältnis x stetig ändern, welche (nicht-bekannte) Änderungen bei assoziierten Stoffen sich speziell im Nenner $(1 + r x)^2$ äußern werden. Hingegen wird die Größe α (bzw. β) ihre Bedeutung fast ungeändert beibehalten, wenn wir hier nur die Größen v durch b ersetzen und diese wiederum auf die b_k beziehen, welche aus den T_k und p_k berechnet werden können. Die Größen a bleiben bei Assoziation nahezu ungeändert (auf „normale“ molekulare Mengen bezogen). Wir behalten uns vor, die Theorie der Dampfspannungen von binären flüssigen Gemischen später einmal für den Fall von assoziierten Stoffen zu erweitern.

Da $\beta = \alpha : R T = -3,8$ ist, so ist mit $R = 1 : 273,09 = 0,0036618$ $R T$ bei $20^\circ \text{C} = 1,0732$, und demnach

$$\alpha = \frac{a_1 b_2^2 - 2 a_{12} b_1 b_2 + a_2 b_1^2}{b_1^3} = -4,078.$$

Weiter ist (vgl. Zustandsgleichung S. 206 und 197):

Aceton	Anilin
$10^4 a_k = 285$, also $a_1 \sim 1,5 a_k \sim 4,28 \cdot 10^{-2}$	$10^4 a_k = 547$, also $a_2 = 8,21 \cdot 10^{-2}$
$10^5 b_k = 444$, „ $b_1 \sim \frac{2}{3} b_k \sim 2,96 \cdot 10^{-3}$	$10^5 b_k = 611$, „ $b_2 = 4,07 \cdot 10^{-3}$

so daß

$$\alpha = \frac{4,28 \cdot (4,07)^2 \cdot 10^{-8} + 8,21 \cdot (2,96)^2 \cdot 10^{-8} - 2 a_{12} (2,96 \cdot 4,07) \cdot 10^{-6}}{(2,96)^3 \cdot 10^{-9}} = -4,078$$

ist, oder

$$66,26 + 71,94 - 24,10 \cdot 10^2 a_{12} = -10,57,$$

was zu $24,10 a_{12} = 148,8 \cdot 10^{-2}$ oder $a_{12} = 6,174 \cdot 10^{-2}$ führt.

Für $\sqrt{a_1 a_2}$ erhalten wir $\sqrt{(4,28 \times 8,21) \cdot 10^{-4}} = 5,928 \cdot 10^{-2}$, so daß a_{12} nur wenig größer ist als $\sqrt{a_1 a_2}$. Dennoch wird dadurch — wie fast immer — α ziemlich groß negativ, nämlich $-4,08$, während mit $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ die Größe $\alpha' = (b_2 \sqrt{a_1} - b_1 \sqrt{a_2})^2 : b_1^3$ klein positiv gefunden wäre (wie WEISSENBERG irrtümlich berechnet hat), nämlich

$$\begin{aligned} \alpha' &= (4,07 \sqrt{4,28} - 2,96 \sqrt{8,21})^2 \cdot 10^{-8} : (2,96)^3 \cdot 10^{-9} \\ &= (8,425 - 8,481)^2 : 2,593, \end{aligned}$$

oder $\alpha' = 0,003136 : 2,593 =$ unrichtig $+ 0,121 \cdot 10^{-2}$ (statt richtig $- 4,08!$).

Mit $a_{12} = \sqrt{a_1 a_2}$ findet man folglich immer für $10^2 \alpha$ sehr geringe positive Werte (hier $+ 0,12$) — aber ist a_{12} nur wenig größer als $\sqrt{a_1 a_2}$ (in unserem Beispiel 6,17 statt 5,93), so wird $10^2 \alpha$ sogleich relativ groß negativ (hier $- 4,1$, also 34mal größer).

Dieser groß negative Wert von α bedingt jedoch wegen des Faktors $e^{\beta x^2}$ eine relativ starke Abweichung von p in bezug auf $P_1(1-x)$, wie die obige Tabelle (und manche Tabelle bei W.) ersehen läßt. Bei $x = 0,5$ z. B. $p = 63$ statt $P_1(1-x) = 90$. Das Gemisch Aceton + Bromoform (W., l. c. S. 295) ergibt ungefähr die nämlichen Abweichungen, während das Gemisch Aceton + Chlorphenol (ebenda, S. 295) noch größere Abweichungen ergibt.

Aber jedenfalls geht aus der relativ geringen Differenz $(a_{12} - \sqrt{a_1 a_2}) : \sqrt{a_1 a_2}$ (in unserem Beispiel $= 0,042$), welche ein Maß ist für die sogenannte „chemische Bindungstendenz“, oder übernormale gegenseitige Anziehung der beiden Komponenten, wohl genügend hervor, daß sogar starke Abweichungen von p in bezug auf $P_1(1-x)$ noch nicht auf eine entsprechend starke Bindungstendenz der Komponenten hinzuweisen braucht, sondern nur eine ganz normale, geringe „Überanziehung“ erkennen läßt, welche auch auf Assoziation der Komponenten zurückgeführt werden kann, aber keineswegs, wie Herr WEISSENBERGER vielleicht glaubt, das Bestehen von „Verbindungen“ anzeigt!

Tavel sur Clarens (Schweiz).

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1928.

Molekulare Struktur und Zerstreuung von Röntgenstrahlen.

Von G. W. STEWART und M. MANNHEIMER.

Mit 7 Figuren im Text.

Ein Röntgenstrahlbündel, welches eine nichtkristalline Substanz durchläuft, erfährt eine Zerstreuung, deren Intensität im allgemeinen unsymmetrisch im Raume verteilt ist. FRIEDRICH¹⁾ beobachtete als erster eine ringförmige Schwärzung einer photographischen Platte um den Durchstoßungspunkt eines Röntgenstrahlenbündels herum, nachdem die Strahlen zuvor einen amorphen Körper wie etwa Paraffin durchlaufen hatten. JAUNCEY²⁾ fand den Ring bei Glas. Experimente von DEBYE und SCHERRER³⁾, DEBIERNE⁴⁾, HÜCKEL⁵⁾, KEESOM und SMEDT⁶⁾, HEWLETT⁷⁾, WYCKOFF⁸⁾, SMEDT⁹⁾, PRINS¹⁰⁾, SOGANI¹¹⁾, KATZ¹²⁾, HERZOG und JANCKE¹³⁾, EASTMAN¹⁴⁾ und einem von uns in Gemeinschaft mit anderen¹⁵⁾ zeigten dieselbe Erscheinung allgemein für gewöhnliche und einen Teil anisotroper (nematischer) Flüssigkeiten, während andere anisotrope (smektische) Flüssigkeiten nach den Experimenten von DE BROGLIE und FRIEDEL¹⁶⁾ Kristallinterferenzen aufweisen.

¹⁾ FRIEDRICH, *Phys. Zeitschr.* **14** (1913), 317.

²⁾ JAUNCEY, *Physical Review* **20** (1922), 405.

³⁾ DEBYE und SCHERRER, *Nachr. Ges. der Wiss. Göttingen* (1916), S. 6.

⁴⁾ DEBIERNE, seine Versuche werden mitgeteilt: *Compt. rend.* **173** (1921), 140; wir konnten jedoch die darin angesagte spätere ausführlichere Veröffentlichung nicht finden.

⁵⁾ HÜCKEL, *Phys. Zeitschr.* **22** (1921), 561.

⁶⁾ KEESOM und SMEDT, *Proc. Roy. Soc. Amsterdam* **25** (1922), 118; **26** (1923), 112.

⁷⁾ HEWLETT, *Physical Review* **20** (1922), 688.

⁸⁾ WYCKOFF, *Am. Journ. Sci.* **5** (1923), 455.

⁹⁾ SMEDT, *Bull. Classe de Sci., Acad. roy. de Belgique* **10** (1924), 366.

¹⁰⁾ PRINS, *Physica* **6** (1926), 315.

¹¹⁾ SOGANI, *Indian Journ. of Physics* **I**, 4 (1927), 357; **II**, 1 (1927), 97.

¹²⁾ KATZ, *Zeitschr. f. Phys.* **45** (1927), 97.

¹³⁾ HERZOG u. JANCKE, *Zeitschr. f. Phys.* **45** (1927), 194.

¹⁴⁾ EASTMAN, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **46** (1924), 917.

¹⁵⁾ STEWART u. MORROW, *Physical Review* **30** (1927), 232; STEWART u. SKINNER, *Physical Review* **31** (1928), 1; MORROW, *Physical Review* **31** (1928), 10.

¹⁶⁾ DE BROGLIE u. FRIEDEL, *Compt. rend.* **176** (1923), 738.

KAST¹⁾ zeigte, daß der Zerstreuungsrings für nematische Flüssigkeiten, die sich in einem Magnetfeld befinden, in zwei diffuse auf entgegengesetzten Seiten vom direkten Strahl liegende Flecken zerfällt. Die Verbindungslinie der Flecken ist senkrecht zum Magnetfeld.

Bei Alkalimetallen nicht weit unterhalb des Schmelzpunktes wurde eine allgemeine Schwärzung der photographischen Platte beobachtet.^{2) 3)}

Bei Gasen (CO_2 und A) finden MARK und SCHOCKEN⁴⁾ reine THOMSON'sche Streuung⁵⁾ und Proportionalität der Streuintensität mit der Gasdichte, doch scheint CHARLES S. BARRET mit CO_2 , O_2 und H_2 abweichende Ergebnisse erhalten zu haben.⁶⁾

Theorien der ringförmigen Zerstreuungerscheinungen gibt es eine stattliche Anzahl. DEBYE⁷⁾ faßte den Ring als Interferenzerscheinung zwischen den Atomen im Molekül auf. EHRENFEST⁸⁾ zeigte, daß ein zweiatomiges Gas Interferenzmaxima und Minima erzeugen kann. KEESOM⁹⁾ suchte EHRENFEST's Formel dahin zu erweitern, daß er das Maximum als Interferenzerscheinung ansah, die durch den mittleren Abstand der Moleküle bedingt sei. Ähnliche Voraussetzungen machten ZERNIKE und PRINS.¹⁰⁾

BRILLOUIN¹¹⁾ ging von der Quantentheorie der spezifischen Wärmen aus. RAMAN und RAMANATHAN¹²⁾ erweiterten ihre auf den Ideen von EINSTEIN und SMOLUCHOWSKI basierte Theorie der Zerstreuung von Lichtstrahlen auf Röntgenstrahlen unter der Annahme von punktförmigen Molekülen. Eine neuere Theorie von DEBYE¹³⁾

¹⁾ KAST, *Ann. d. Phys.* **82** (1927),

²⁾ HULL, *Physical Review* **10** (1917), 661.

³⁾ Man findet eine qualitative Zusammenstellung verschiedener Arten der Zerstreuung bzw. von Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen bei R. W. G. WYCKOFF, *The Structure of Crystals*, Amer. Chem. Soc. Monograph Series, New York, 1924, S. 390.

⁴⁾ MARK u. SCHOCKEN, *Naturwissenschaften* **15** (1927), 139.

⁵⁾ THOMSON'sche Streuung ist die Streuung durch quasifreie vollkommen voneinander unabhängige Elektronen mit verschwindendem Radius; vgl. J. J. THOMSON, *Conduction of Electricity through Gases*, 2. Aufl. S. 321.

⁶⁾ Vorgetragen im November 1927 auf einer Tagung der Am. Phys. Soc. in Chicago.

⁷⁾ DEBYE, *Ann. d. Phys.* **46** (1915), 809.

⁸⁾ EHRENFEST, *Proc. Amsterdam* **17** (1915), 1184.

⁹⁾ KEESOM u. SMEDT, l. c.

¹⁰⁾ ZERNIKE u. PRINS, *Zeitschr. f. Physik* **41** (1927), 184.

¹¹⁾ BRILLOUIN, *Ann. de Physique* **17** (1922), 88.

¹²⁾ RAMAN u. RAMANATHAN, *Proc. Indian Ass. for the Cultiv. of Sci.* VIII, II (1923), 127.

¹³⁾ DEBYE, *Journ. of Math. and Phys. (Mass. Inst. of Technology)* Bd. 8, II (1923), 127, übersetzt in: *Phys. Zeitschr.* **28** (1927) 135.

zeigte, daß schon ein einatomiges Gas mit kugelförmigen undurchdringlichen Molekülen eine ringförmige Röntgenstrahlenzerstreuung zu erzeugen vermag. DEBYE macht hierbei also nur einfache Voraussetzungen, wie sie schon von VAN DER WAALS in seiner Theorie gemacht worden sind. In der DEBYE'schen Formel kommt ein LAUEscher Faktor ψ^2 vor, der die Intensitätsverteilung des von einem Molekül allein gestreuten Röntgenstrahls angibt. ψ^2 ist abhängig von der Elektronenverteilung im Molekül und könnte mit Hilfe der Formeln berechnet werden, die COMPTON angegeben hat.¹⁾ Die Intensität des primären Röntgenstrahlbündels sei 1, I_m die Intensität des unter dem Winkel Θ gegen den primären Strahl zerstreuten Strahls²⁾ mit der Wellenlänge λ , N ist die Anzahl der zerstreuenden Moleküle, R die Entfernung der photographischen Platte oder Ionisationskammer vom zerstreuenden Medium, Ω/V das Verhältnis des achtfachen Molekularvolums zum Gesamtvolumen, a ist der Molekülradius, und Φ sei eine Funktion definiert durch

$$\Phi(u) = \frac{3}{u^3}(\sin u - u \cdot \cos u).$$

Dann lautet die DEBYE'sche Formel:

$$I_m = N \cdot \frac{\psi^2}{R^2} \left[1 - \frac{\Omega}{V} \Phi(2ksa) \right],$$

wobei bedeutet:

$$2ksa = 8 \frac{\pi a}{\lambda} \sin \frac{\Theta}{2}.$$

Je verdünnter das Gas ist, desto mehr macht sich die bloß durch den Molekülbau bedingte Zerstreuung geltend. Bisher wurde jedoch diese Theorie noch nicht mit dem Experiment verglichen.

In der Literatur ist auch vielfach der Gedanke aufgetaucht, den Zerstreuungsrings als Interferenzerscheinung gleich den Kristallinterferenzen nach der DEBYE-SCHERRER-Methode aufzufassen und eine, wenn auch unvollständige und durch Temperaturbewegung gestörte Gitteranordnung der Moleküle in der Flüssigkeit anzunehmen.³⁾ Der Grund hierzu war, daß die Intensität des gestreuten Strahls für

¹⁾ COMPTON, *Washington Univ. Studies* 8 (1921) 99; vgl. auch: *Bull. Nat. Research Council* 4, Teil 2, Nr. 20, Okt. 1922, S. 6.

²⁾ Andere Autoren, besonders die nach der photographischen Methode der Röntgenstrahlenintensitätsmessung arbeitenden, haben zuweilen den doppelten Winkel Θ genannt.

³⁾ DEBIERNE, *Compt. rend.* 173 (1921), 140; HEWLETT, *Phys. Review* 20 (1922), 688; STEWART u. MORROW, *Physical Review* 30 (1927), 232; SOGANI, *Indian Journal of Physics* Bd. II, 1 (1927), 97.

sehr kleine Winkel Θ sehr klein wird, in Wirklichkeit ist dies aber nur relativ zur Intensität des Maximums der Fall. Die folgenden Figuren in dieser Arbeit zeigen (besonders Fig. 4), daß die Intensität unter sehr kleinen Winkeln immer noch größer ist, als die THOMSON'sche Streuung¹⁾ unter großen Winkeln.

Nimmt man an, die Breite des Maximums wäre durch die Kleinheit der fragmentarischen Kristallansätze in der Flüssigkeit bedingt, so ergibt die von SCHERRER angegebene Formel²⁾:

$$h = 2 \cdot \left(\ln \frac{2}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\lambda}{A} \cos^{-1} \frac{\Theta}{2} \quad ^3)$$

für A einen Wert von etwa $14 \cdot 10^{-8}$ cm, wenn man $h = 3^\circ$ bei $\Theta = 8,8^\circ$ von Fig. 1 abliest, welche die zerstreuten Intensitäten für festen und flüssigen normalen primären Undecylalkohol ($C_{11}H_{23}OH$) darstellt. (Abszisse = Θ , Ordinate proportional zu den mittels Ionisationskammer gemessenen Intensitäten.⁴⁾

Für die Messungen zur Fig. 1 wie überhaupt für alle in dieser Arbeit enthaltenen Figuren wurde Mo- K_α -Strahlung benutzt, die durch ein Zirkonfilter monochromatisiert war (Wellenlänge = $0,71 \cdot 10^{-8}$ cm).

Nun ist der so berechnete Wert von A aber kleiner als die Länge der Kohlenstoffkette eines einzelnen Moleküls, die man nach der BRAGG'schen Formel aus dem ersten Interferenzmaximum des festen Undecylalkohols (vgl. Fig. 1) berechnen kann.⁵⁾ Es ist wohl der hiernach zweifelhaften Annahme gewisser Kristallstruktur in Flüssigkeiten zu verdanken⁶⁾, daß die meisten der genannten Autoren, die Flüssigkeiten untersuchen, nur die Lage der Maxima angeben und nicht wie etwa HEWLETT oder WYCKOFF⁷⁾ die ganze durch Ionisationsmessung oder Ausphotometrieren der photographischen Platte ge-

¹⁾ Die Streuung von Substanzen mit kleinem Atomgewicht bei größeren Streuwinkeln mit mittelharten Röntgenstrahlen entspricht gut der theoretischen Formel, die von THOMSON angegeben wurde. Vgl. J. J. THOMSON, l. c.

²⁾ SCHERRER, Nachr. Ges. der Wiss. Göttingen 1919, S. 98.

³⁾ h ist die Breite des Maximums in halber Höhe von der Spitze zur Abszisse, λ die Wellenlänge, A ist die Kantenlänge des (kubischen) Kristallindividuums.

⁴⁾ Über die Meßmethode der Röntgenstrahlenstreuung vergl. STEWART und MORROW, l. c.

⁵⁾ Figg. 1 und 2 entstammen der Arbeit von STEWART u. MORROW, l. c.

⁶⁾ Es sei natürlich dahingestellt, ob man die SCHERRER'sche Formel so weit extrapolieren darf.

⁷⁾ HEWLETT, WYCKOFF, l. c.

wonnene Intensitäts-Streuwinkelkurve mitteilen. Einige beschränken sich überhaupt nur auf das Hauptmaximum, während bei einigen Flüssigkeiten wie Tetrachlorkohlenstoff oder vielleicht auch Argon gerade das Auftreten zweier Maxima bemerkenswert ist.¹⁾

Es sollen daher diese Zeilen dazu beitragen, daß der gesamten Zerstreuungerscheinung mehr Aufmerksamkeit geschenkt wird.

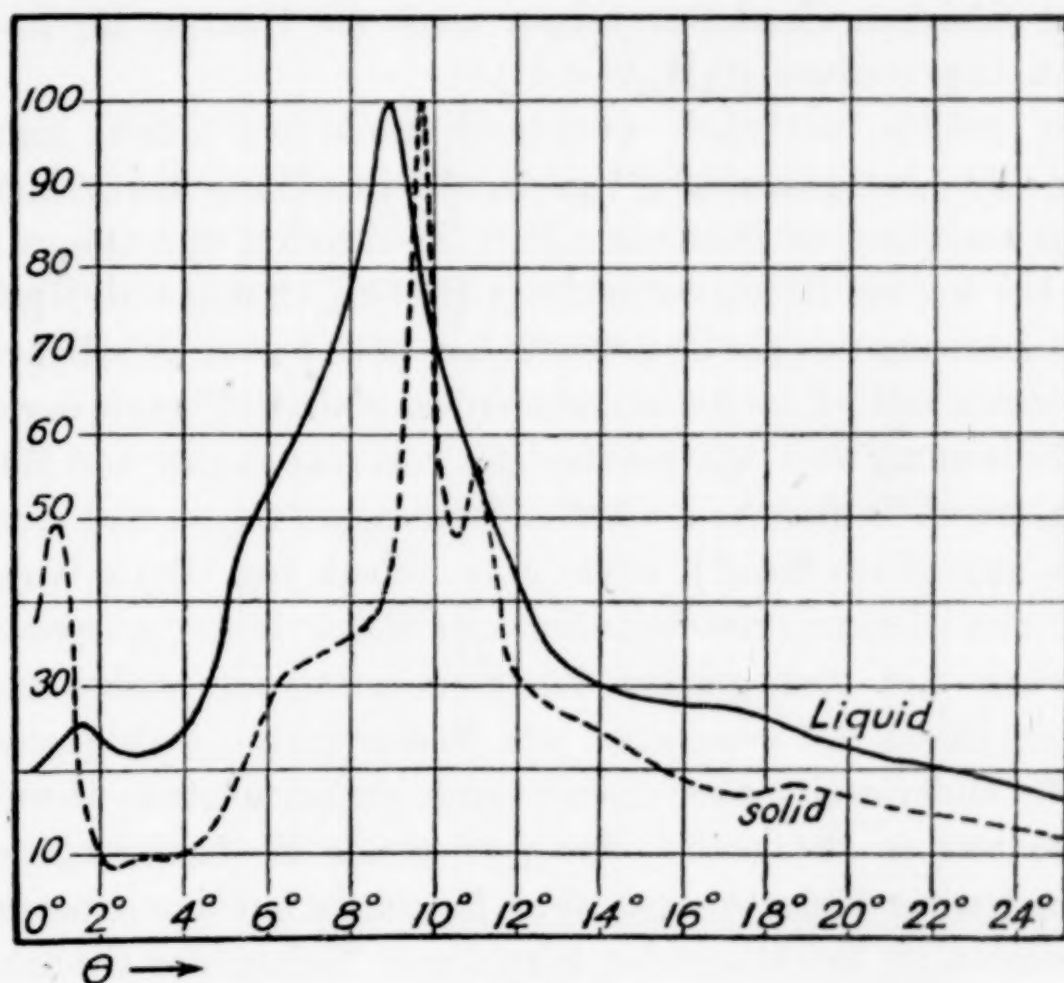


Fig. 1.

Zerstreuungskurve für festen und flüssigen Undecylalkohol.

Es ist z. B. an Fig. 1 auffallend, daß das Maximum der allgemeinen Streuung des festen Undecylalkohols, wenn man die Interferenzintensitäten subtrahiert, etwa an dieselbe Stelle fällt, wo sich das Maximum der Flüssigkeit befindet. Es sei überhaupt hervor-gehoben, daß die Maxima im flüssigen Zustande nicht die Fortsetzung der Interferenzmaxima des Kristalls sind, sondern vielleicht nur zufällig in deren Nähe liegen. Das ist bei den Maxima zwischen 0° und 2° in Fig. 1 deutlicher zu sehen als bei den Hauptmaxima. Allerdings könnte man auch bei den ersteren das Maximum im festen Zustande als (ungefähr) bei dem halben Winkel liegend auffassen

¹⁾ So ist das zweite Maximum nach einigen der genannten Theorien beispielsweise nicht erklärbar. Es sei aber bemerkt, daß nach neueren Anschauungen Tetrachlorkohlenstoff unsymmetrisch gebaut ist. Vgl. RAMAKRISHNA RAO, *Indian Journal of Physics*, Bd. II, 1 (1927), 94.

als dem des Maximums der Flüssigkeit. Denn nach MÜLLER¹⁾, MÜLLER und SHEARER²⁾ und TRILLAT³⁾ liegen im festen Zustande polare organische Ketten (mit OH, COOH, NO₂ und dergleichen Gruppen) zu je zweien am einen Ende aneinander, so daß diejenige Gitterkonstante, die der Länge der Kette entspricht, doppelt so groß wird. In der Flüssigkeit brauchte das nun nicht mehr der Fall zu sein. Gleichen Charakter zeigen auch die Kurven für feste und flüssige n-Caprönsäure (C₅H₁₁COOH).⁴⁾

Man müßte natürlich eventuell auch bei allen genannten Theorien die „comptonmäßig“ gestreute Strahlung berücksichtigen, für die es verschiedene Formeln gibt.⁵⁾ FRIEDRICH und GOLDHABER⁶⁾ fanden bei harter Röntgenstrahlung (200 kV, 2 mm Cu-Filter) gute Übereinstimmung mit der COMPTON'schen bzw. JAUNCEY'schen Kurve.

In letzter Zeit ist noch eine quantentheoretische Theorie der Dispersion und Streuung von Röntgenstrahlen von KALLMANN und MARK erschienen, wo unter anderm auch die Streuung an Gasen und amorphen Körpern angegeben wird⁷⁾ sowie eine Arbeit von IVAR WALLER⁸⁾, der von den HEISENBERG-SCHRÖDINGER'schen Ideen ausgeht.

Da von den vorliegenden Theorien heute nur sicher ist, daß einige von ihnen ein zumindest nur beschränktes Gültigkeitsgebiet besitzen⁹⁾, andererseits aber ausreichende experimentelle Grundlagen fehlen, so war es notwendig, das vorliegende Beobachtungsmaterial in systematischer Weise zu ergänzen. Es wurde mit den experimentell am leichtesten zu bewältigenden homologen Reihen der Grenzkohlenwasserstoffe und ihren Derivaten begonnen; die bisherigen Ergebnisse sind in den Figuren dieser Arbeit im wesentlichen dargestellt.

Die Kurven wurden in der Weise gezeichnet, daß die Intensität des Maximums für alle Substanzen durch dieselbe Strecke dargestellt wird. Es wäre natürlich besser gewesen, die Intensitäten in Prozenten des direkten Strahles unter Berücksichtigung der Sub-

¹⁾ MÜLLER, *Journ. Chem. Soc.* **123** (1923), 2043.

²⁾ MÜLLER u. SHEARER, *Journ. Chem. Soc.* **123** (1923), 3156.

³⁾ TRILLAT, *Ann. de Physique* **6** (1926), 5.

⁴⁾ Enthalten in der Dissertation von Herrn ROGER W. MORROW, aus der auch Fig. 3 dieser Arbeit herrührt, vgl. MORROW l. c.

⁵⁾ Vgl. die Darstellung bei H. KALLMANN u. H. MARK: „Der Comptonsche Streuprozess“ in Bd. 5 „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften“ S. 267/325 Berlin, Julius Springer, 1926.

⁶⁾ FRIEDRICH u. GOLDHABER, *Zeitschr. f. Phys.* **44** (1927), 700.

⁷⁾ KALLMANN u. MARK, *Ann. d. Phys.* **82** (1927), 585.

⁸⁾ IVAR WALLER, *Phil. Mag.* **VII**, **4** (1927), 1228.

⁹⁾ SOGANI, KATZ, l. c.; RAMAN u. RAMANATHAN, l. c.

stanzdicke darzustellen. Doch wird die Abweichung nicht so groß sein, da es sich um chemisch ähnliche Substanzen handelt.

In Fig. 2 sind die Kurven für die normalen primären Alkohole der Methanreihe gezeichnet, wobei der besseren Übersicht halber der Ordinatennullpunkt für jede Kurve verschieden ist.¹⁾ Die Reihe geht

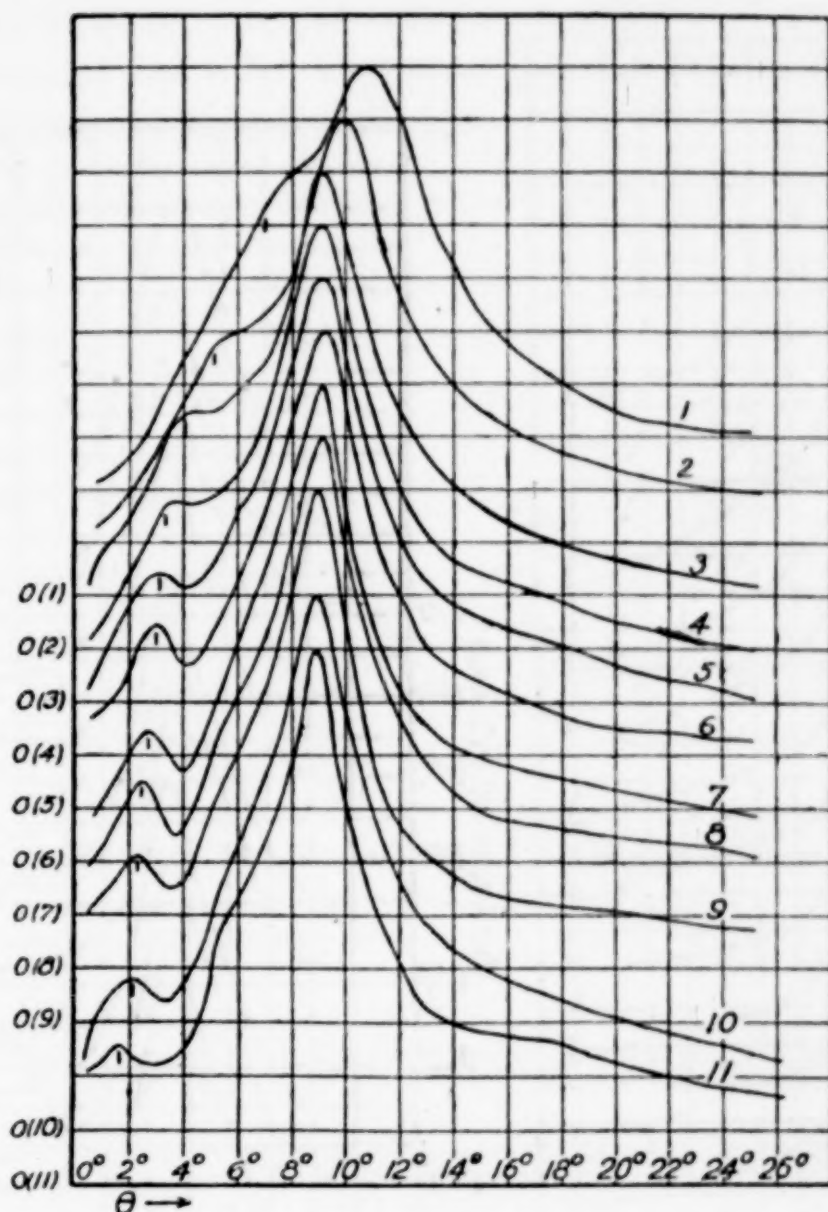


Fig. 2.

Streuungskurven der normalen primären Alkohole von 1 bis 11 Kohlenstoffatomen von Methylalkohol bis Undecylalkohol. Fig. 3 stellt die Intensitäts-Streuwinkelabhängigkeit für die normalen einbasigen fetten Säuren dar²⁾, ebenfalls von einem bis zu elf Kohlenstoffatomen ansteigend. Fig. 4 zeigt die entsprechenden normalen Kohlenwasserstoffe.

Die Kurven weisen gewisse Gesetzmäßigkeiten auf. So zeigen die Maxima der Säuren und Alkohole gewisse Verschiebungen mit steigender Kohlenstoffzahl, die bei dem Hauptmaximum zu einem

¹⁾ STEWART u. MORROW, l. c.

²⁾ Dissertation von Herrn R. W. MORROW, l. c.

Grenzwert führen. Diese Erscheinung ist vom Standpunkte der kristallinen Flüssigkeitsstruktur bereits eingehend erörtert worden.¹⁾ Der Grenzwert ist identisch mit dem konstanten einzelnen Maximum bei den Kohlenwasserstoffen. Abweichungen, die etwa bei Pentan und Decan vorhanden zu sein scheinen, haben sich nunmehr dahin aufgeklärt, daß die verwandten Substanzen nicht rein waren, sondern

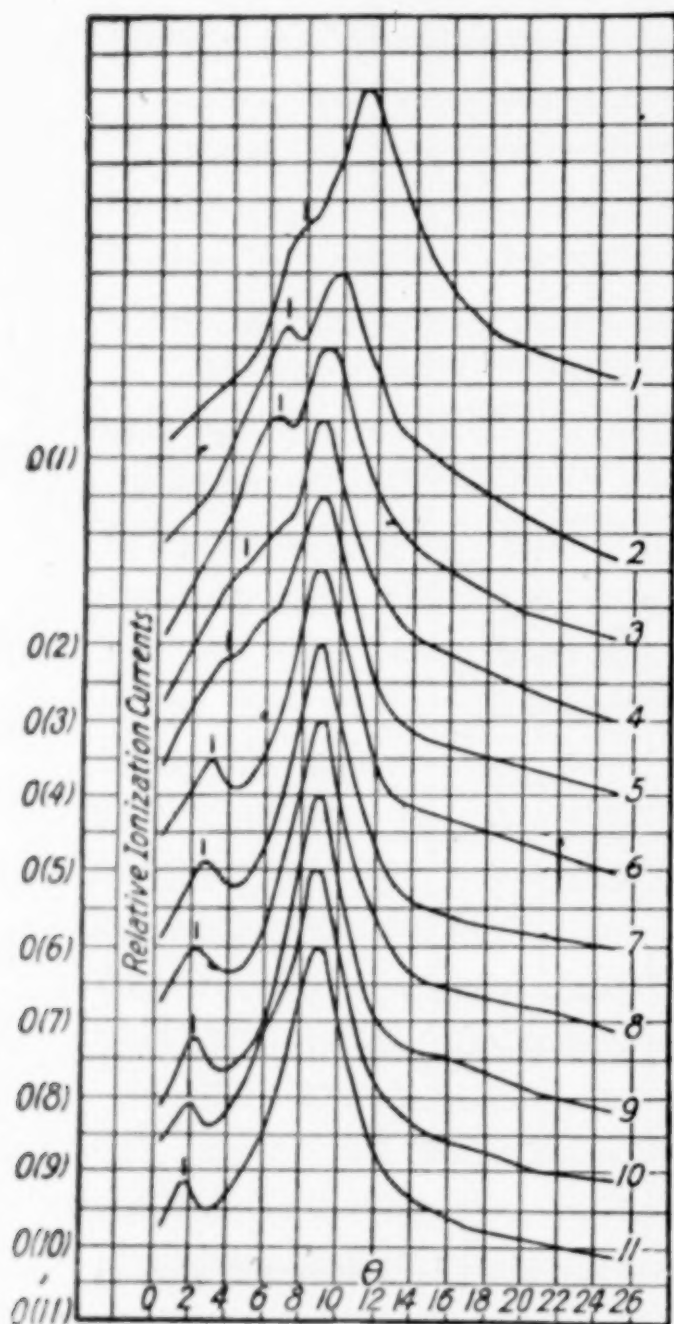


Fig. 3.

Streuungskurven der normalen einbasischen Fettsäuren von 1 bis 11 Kohlenstoffatomen.

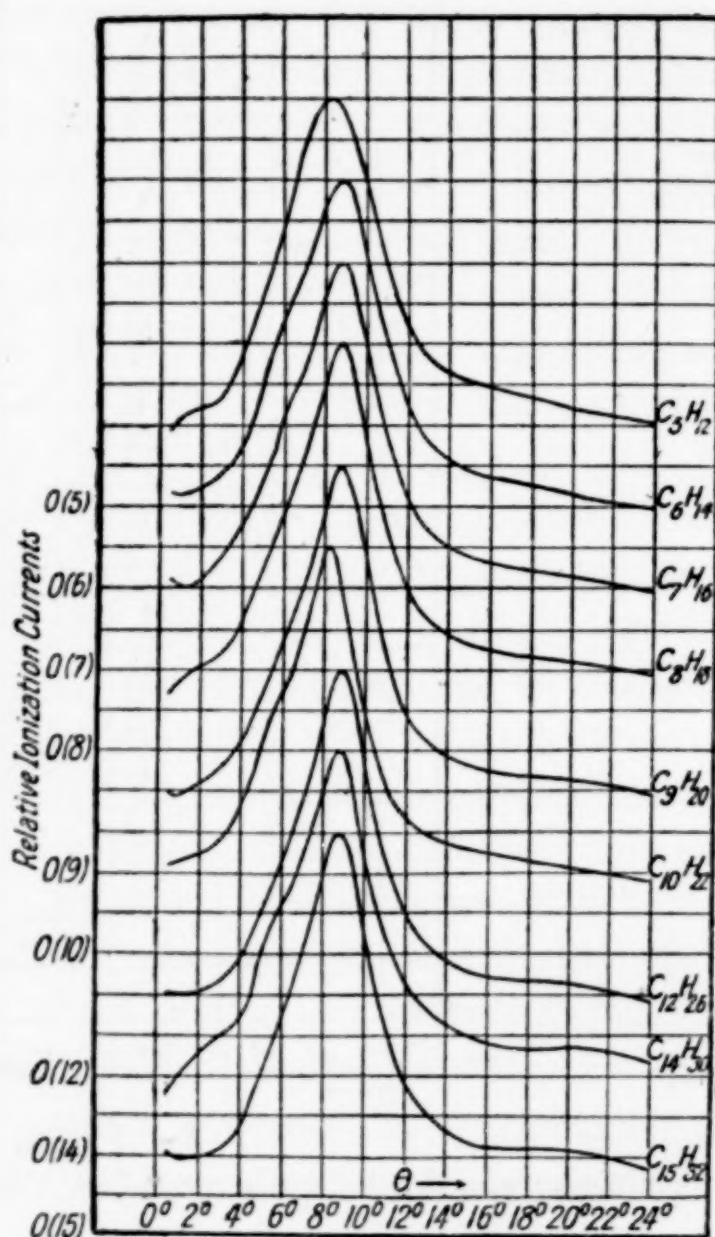


Fig. 4.

Streuungskurven für die normalen Grenzkohlenwasserstoffe von 5 bis 15 Kohlenstoffatomen.

wahrscheinlich Isomere enthielten. Die EASTMAN-KODAK-Co., von der viele der Chemikalien bezogen wurden, stellte auf Verlangen speziell eine kleine Menge synthetischen Pentans aus zweifelsfrei reinem Äthyl- und Propyljodid her. Mit diesem Pentan ergab

¹⁾ STEWART u. MORROW, l. c.

sich das Maximum an der richtigen Stelle bei etwas größerem Winkel.¹⁾

Bei kleinen Zerstreuungswinkeln scheinen sich die Derivate und die Kohlenwasserstoffe abweichend zu verhalten. Man sieht an den Kurven, daß die Intensität bei den Derivaten dort abfällt, was bei den Kohlenwasserstoffen nicht so ausgesprochen der Fall ist, bei einigen sieht es sogar aus, als würde die Intensität wieder ansteigen.

Man erkennt bei allen Figuren, daß die Breite der Maxima mit steigender Kohlenstoffzahl abnimmt.

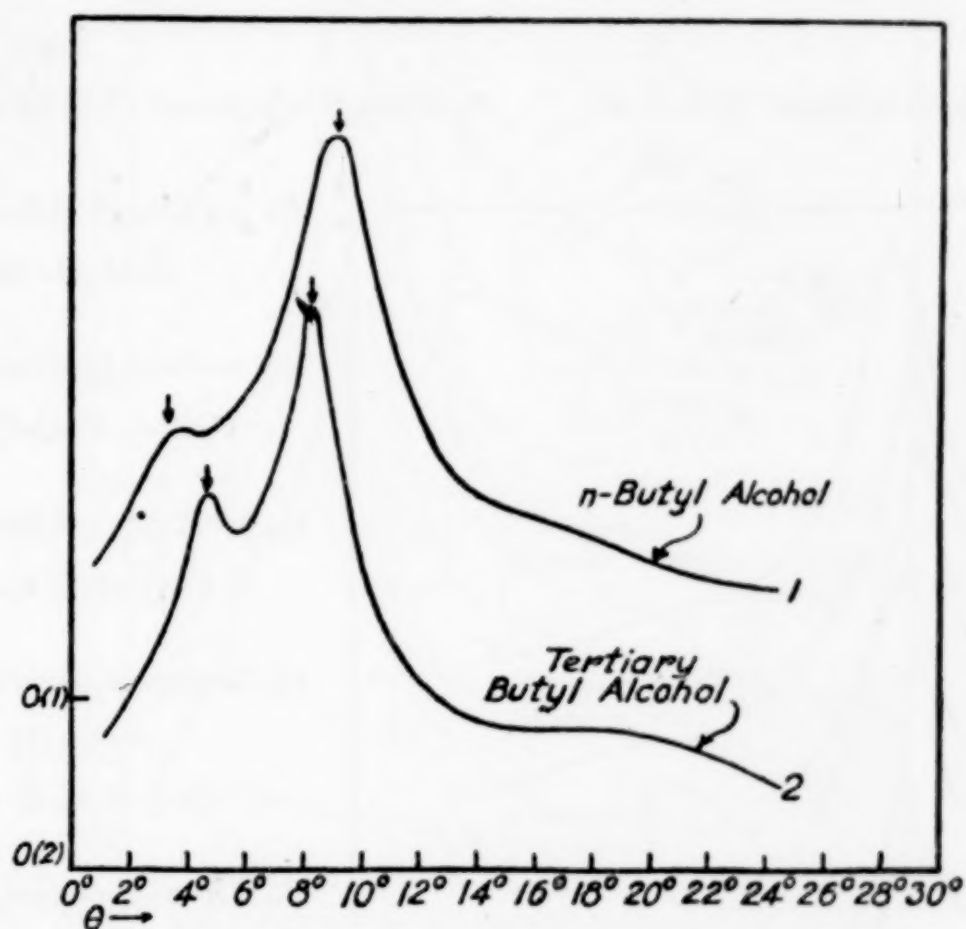


Fig. 5. Streuungskurven für einige Isomere.

Es sei in diesem Zusammenhange darauf hingewiesen, daß KATZ und SOGANI²⁾ eine Reihe dieser Stoffe ebenfalls untersucht haben bzw. frühere Untersuchungen anderer zitieren. Doch stimmen sie nicht immer quantitativ überein.³⁾

¹⁾ Es ließe sich daraus eine Methode der Unterscheidung normaler von isomeren Grenzkohlenwasserstoffen ableiten, da diese bei Kristalluntersuchung im festen Zustand gewisse Schwierigkeiten bieten. Über letzteres siehe: McLENNAN u. PLUMMER, Transactions of the Royal Society of Canada 3. Ser. Bd. 21, III (1927), 99.

²⁾ KATZ, l. c.; SOGANI, l. c.

³⁾ Vielleicht ist die Discrepanz auf die Verschiedenheit der von den beiden Autoren benutzten Wellenlängen zurückzuführen. Der Winkel des Maximums ist in erster Näherung umgekehrt proportional der Wellenlänge.

In den Figg. 5, 6 und 7 sind verschiedene Isomere dargestellt, deren Strukturformel aus folgender Tabelle zu entnehmen ist:

- | | |
|---|---|
| 1. n-Butyl-Alkohol $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ | 2. Tert. Butyl-Alkohol $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C} \end{array}$ |
| 3. n-Amyl-Alkohol $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ | 4. Isoamyl-Alkohol $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ |
| 5. Sek. Butyl-Carbinol $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$ | 6. Sek. Amyl-Alkohol $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$ |
| 7. Tert. Amyl-Alkohol $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 8. Diäthyl-Carbinol $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$ |

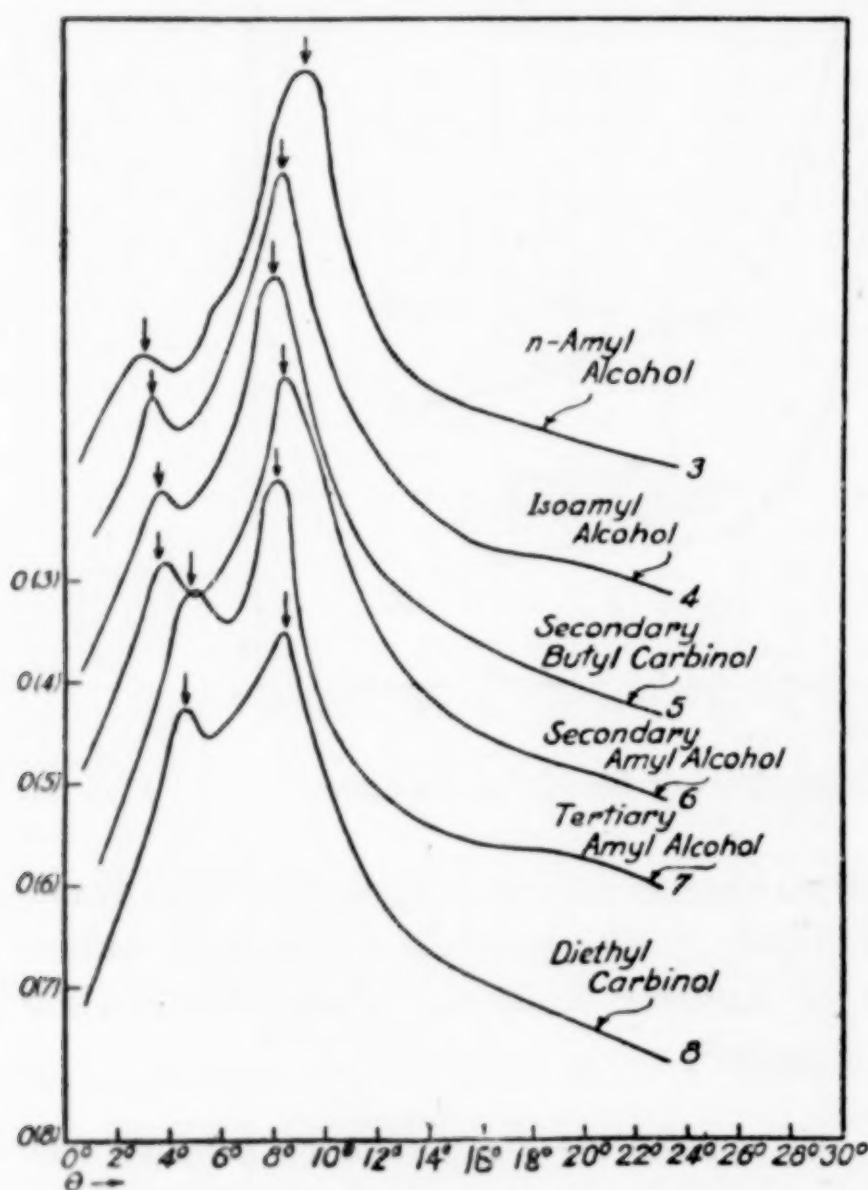


Fig. 6.

Streuungskurven für einige Isomere.

- | | |
|-----------------------------|---|
| 9. n-Propyl-Alkohol | $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ |
| 10. n-Hexyl-Alkohol | $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ |
| 11. n-Heptyl-Alkohol | $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH}$ |
| 12. Methyl n-Butyl-Carbinol | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$ |
| 13. Di-n-Propyl-Carbinol | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$ |
| 14. Triäthyl-Carbinol | $\begin{array}{c} \text{C} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{C} \end{array}$ |

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die Substanzen nicht übermäßig rein waren. In einer andern Arbeit werden die Kurven vom Standpunkte der Annahme von Kristallansätzen

in der Flüssigkeitsstruktur diskutiert.¹⁾ Wir wollen hier nur auf einige allgemeine Eigentümlichkeiten aufmerksam machen. Bei Aufnahme einer Verzweigung der Kette wandert das Hauptmaximum nach kleineren, das Nebenmaximum nach größeren Winkeln. Die Höhenunterschiede der beiden Maxima werden mit Aufnahme

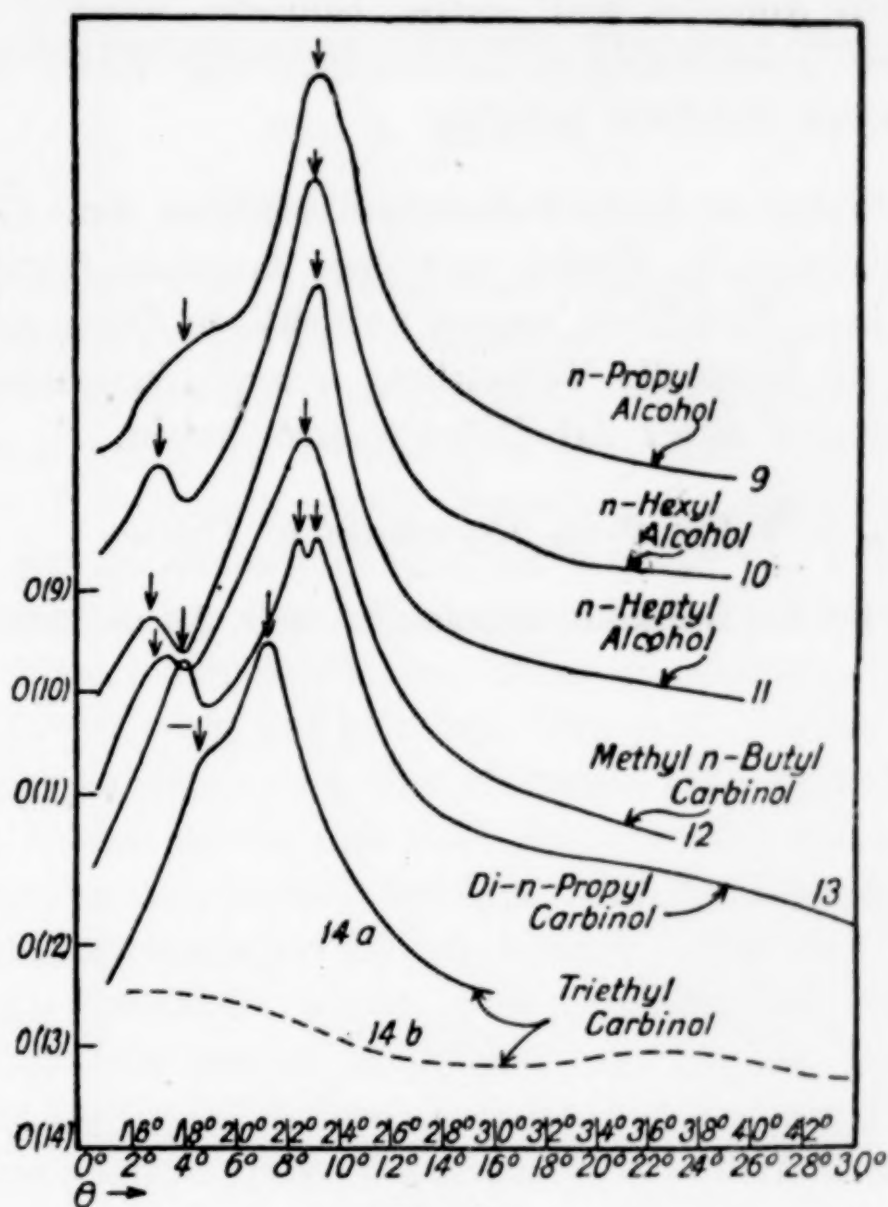


Fig. 7.

Streuungskurven für einige Isomere.

von Seitenketten kleiner. Die bei Di-n-Propyl-Carbinol vorhandenen drei Maxima, zwei davon nahe beieinander, wurden in drei Versuchsreihen unabhängig voneinander gefunden. Vielleicht sind sie auch bei anderen Isomeren vorhanden, liegen aber zu nahe beieinander oder die Substanzen waren nicht rein genug. Es scheinen auch bei den Kurven bei größeren Winkeln noch weitere Maxima vorhanden zu sein, am ausgesprochensten bei Triäthyl-Carbinol.

¹⁾ STEWART u. SKINNER, l. c.

Zusammenfassung.

1. Es wird die bisherige Literatur zur Frage der Zerstreuung von Röntgenstrahlen in nichtkristallinen Substanzen aufgezählt.

2. Die Intensitäts-Streuwinkelkurven (Mo- K_{α} -Strahlung) der Grenzkohlenwasserstoffe, der normalen einbasischen Fettsäuren, der primären Alkohole und einiger Isomeren werden zur Demonstration der gesetzmäßigen Gestaltsänderung dieser Kurven mit der chemischen Struktur benutzt.

Wir möchten an dieser Stelle nicht verfehlen, dem Akademischen Austauschdienst e. V., Berlin, und dem American-German Student Exchange, Inc., New York, unsern aufrichtigen Dank auszusprechen dafür, daß sie durch die Vermittlung unserer Zusammenkunft zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Iowa, State University, Department of Physics.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1928.

Beitrag zur Theorie des Schmelzvorganges und der spezifischen Wärme flüssiger Metalle.

Von A. MAGNUS.

Mit 2 Figuren im Text.

Das Schmelzen eines kristallisierten Körpers gilt im allgemeinen als eine besonders gut geklärte Erscheinung, die darauf beruht, daß bei konstanter Temperatur eine Zerstörung des Kristallgitters unter Arbeitsaufwand gegen die Gitterkräfte stattfindet. Eine kinetische Deutung hat F. A. LINDEMANN¹⁾ versucht, der annahm, daß die Amplituden der Atomschwingungen im Kristall am Schmelzpunkt groß genug werden, um durch Zusammenstöße der Atome eine Zerstörung des Gitters herbeizuführen. Diese Anschauung hat sich im großen und ganzen recht gut bewährt. Nun muß aber die Verteilung der Schwingungsenergie durch das MAXWELL'sche Verteilungsgesetz geregelt sein, so daß bereits unterhalb des Schmelzpunktes bald hier bald da Atomzusammenstöße erfolgen, die zu lokalen, vorübergehenden Schmelzvorgängen führen können, ohne daß das ganze Gitter dadurch vernichtet würde. Der Energiebedarf für derartige lokale Vorgänge, die um so zahlreicher sein müssen, je näher der Schmelzpunkt liegt, wird dadurch gedeckt, daß zu einer Temperatursteigerung eine abnorm große Wärmezufuhr erforderlich ist. Infolgedessen ist dicht unterhalb des Schmelzpunktes ein starker Anstieg der spezifischen Wärme zu erwarten, den man in zahlreichen Fällen auch beobachtet zu haben glaubt. Das eigentliche Schmelzen tritt erst dann ein, wenn die durchschnittliche Schwingungsenergie groß genug geworden ist, um überall zu Zusammenstößen zwischen den Atomen zu führen. Dann dient weitere Energiezufuhr nur zur Arbeitsleistung gegen die Gitterkräfte und die Temperatur bleibt konstant, bis das Gitter als solches zerstört ist. Es fragt sich aber, ob damit wirklich eine vollständige Zerstörung des ganzen Gitters erreicht ist, ob nicht vielleicht Gitterbruchstücke übrig bleiben, die erst bei weiterer Temperaturerhöhung verschwinden. Auch zur

¹⁾ F. A. LINDEMANN, *Phys. Zeitschr.* 11 (1910), 609.

Zusammenfassung.

1. Es wird die bisherige Literatur zur Frage der Zerstreuung von Röntgenstrahlen in nichtkristallinen Substanzen aufgezählt.

2. Die Intensitäts-Streuwinkelkurven (Mo-K_α-Strahlung) der Grenzkohlenwasserstoffe, der normalen einbasischen Fettsäuren, der primären Alkohole und einiger Isomeren werden zur Demonstration der gesetzmäßigen Gestaltsänderung dieser Kurven mit der chemischen Struktur benutzt.

Wir möchten an dieser Stelle nicht verfehlen, dem Akademischen Austauschdienst e. V., Berlin, und dem American-German Student Exchange, Inc., New York, unsern aufrichtigen Dank auszusprechen dafür, daß sie durch die Vermittlung unserer Zusammenkunft zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben.

Iowa, State University, Department of Physics.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1928.

Beitrag zur Theorie des Schmelzvorganges und der spezifischen Wärme flüssiger Metalle.

VON A. MAGNUS.

Mit 2 Figuren im Text.

Das Schmelzen eines kristallisierten Körpers gilt im allgemeinen als eine besonders gut geklärte Erscheinung, die darauf beruht, daß bei konstanter Temperatur eine Zerstörung des Kristallgitters unter Arbeitsaufwand gegen die Gitterkräfte stattfindet. Eine kinetische Deutung hat F. A. LINDEMANN¹⁾ versucht, der annahm, daß die Amplituden der Atomschwingungen im Kristall am Schmelzpunkt groß genug werden, um durch Zusammenstöße der Atome eine Zerstörung des Gitters herbeizuführen. Diese Anschauung hat sich im großen und ganzen recht gut bewährt. Nun muß aber die Verteilung der Schwingungsenergie durch das MAXWELL'sche Verteilungsgesetz geregelt sein, so daß bereits unterhalb des Schmelzpunktes bald hier bald da Atomzusammenstöße erfolgen, die zu lokalen, vorübergehenden Schmelzvorgängen führen können, ohne daß das ganze Gitter dadurch vernichtet würde. Der Energiebedarf für derartige lokale Vorgänge, die um so zahlreicher sein müssen, je näher der Schmelzpunkt liegt, wird dadurch gedeckt, daß zu einer Temperatursteigerung eine abnorm große Wärmezufuhr erforderlich ist. Infolgedessen ist dicht unterhalb des Schmelzpunktes ein starker Anstieg der spezifischen Wärme zu erwarten, den man in zahlreichen Fällen auch beobachtet zu haben glaubt. Das eigentliche Schmelzen tritt erst dann ein, wenn die durchschnittliche Schwingungsenergie groß genug geworden ist, um überall zu Zusammenstößen zwischen den Atomen zu führen. Dann dient weitere Energiezufuhr nur zur Arbeitsleistung gegen die Gitterkräfte und die Temperatur bleibt konstant, bis das Gitter als solches zerstört ist. Es fragt sich aber, ob damit wirklich eine vollständige Zerstörung des ganzen Gitters erreicht ist, ob nicht vielleicht Gitterbruchstücke übrig bleiben, die erst bei weiterer Temperaturerhöhung verschwinden. Auch zur

¹⁾ F. A. LINDEMANN, *Phys. Zeitschr.* 11 (1910), 609.

Prüfung dieser Frage wird man zweckmäßig die spezifischen Wärmen heranziehen. Leider ist das zu diesem Zweck verwertbare experimentelle Material außerordentlich dürftig. Will man sich auf Metalle beschränken, so sind alle erforderlichen Daten nur am Quecksilber bekannt. Andere im übrigen gut untersuchte Substanzen wie das Wasser sind wegen ihres abnormen Verhaltens unverwendbar. So bleibt zunächst nichts anderes übrig, als die aufgeworfene Frage nur am Quecksilber zu prüfen.

Die Hauptschwierigkeit dieser Untersuchung liegt darin, daß eine gut durchgearbeitete Theorie der spezifischen Wärme von Flüssigkeiten zurzeit nicht existiert. Bisher ist, wie es scheint, ein Versuch in dieser Richtung nur von EUCKEN¹⁾ gemacht worden, der die DEBYE'sche Theorie der Atomwärmen fester Körper auf Flüssigkeiten übertrug und die hieraus abgeleitete Formel am flüssigen Helium prüfte. Ein prinzipiell ähnlicher Weg soll auch hier eingeschlagen werden.

In der Theorie der Atomwärmen fester Körper, die wir hier auf Elemente beschränken wollen, handelt es sich um Schwingungen von Atomen, die sich in einem Kraftfelde bewegen. Da die Kräfte wegen der in den Atomen vorhandenen Ladungen durchweg elektrischer Natur sind, führt die Atombewegung zu periodischen elektromagnetischen Vorgängen, die den Quantengesetzen unterworfen sind. Jedes Atom eines geschmolzenen Elements bewegt sich nun gleichfalls in den Kraftfeldern der Nachbaratome. Diese Bewegung ist zwar nicht periodisch, sondern fortwährenden Änderungen unterworfen; im Durchschnitt wird aber die Dauer der Einzelbewegung zwischen zwei Zusammenstößen konstant sein. Nehmen wir also an, ein Grammatom bestehe aus N -Atomen, deren jedes Zickzackbewegungen von konstanter durchschnittlicher Dauer ausführt, so werden wir mit dieser Vereinfachung wohl einen Fehler begehen, der aber nur von der gleichen Größenordnung sein dürfte, wie wenn wir bei den Festkörpern nach EINSTEIN eine gleiche Schwingungszahl für alle Atome statt eines ganzen Schwingungsspektrums nach DEBYE annehmen. Da jede derartige Bewegung im flüssigen Zustande bezüglich der von ihr hervorgerufenen elektromagnetischen Erscheinungen mit den Schwingungen in Festkörpern Ähnlichkeit besitzt, dürfte die Annahme, daß auch die Zickzackbewegung der Atome in Flüssigkeiten den Quantengesetzen unterworfen sind, eine gewisse Wahrscheinlichkeit aufweisen. Mit dieser Hypothese wollen wir operieren.

¹⁾ A. EUCKEN, *Berl. Ber.* 1914, S. 682.

Als Schwingungszahl ν haben wir den reziproken Wert der durchschnittlichen Dauer zwischen zwei Zusammenstößen einzuführen. Diese nimmt, da die freie Weglänge für Messungen bei konstantem Volumen praktisch konstant bleibt, mit steigender Temperatur infolge Wachsens der Molekulargeschwindigkeit ab. Wären die freien Weglängen sehr groß, so wäre ν der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional zu setzen. Da es sich hier aber um Bahnstrecken handelt, die sich größenordnungsmäßig den Atomdimensionen nähern, und da wegen der Quantengesetze der einfache kinetische Ansatz nicht gestattet ist, nach dem die Bewegungsenergie der Temperatur proportional steigt, ist vielleicht eine stärkere Temperaturabhängigkeit zu erwarten. Wir wollen also, indem wir unter n einen Exponenten verstehen, der mindestens gleich $\frac{1}{2}$ zu setzen ist, den allgemeinen Ansatz machen:

$$\nu = f T^n, \quad (1)$$

f ist ein konstanter Proportionalitätsfaktor.

Diesen Wert von ν haben wir in die Gleichung für die Energie eines Oszillators einzuführen und erhalten als Gesamtenergie eines Grammatoms, indem wir die Energie von N -Atomen mit je drei Freiheitsgraden, also von $3N$ -Oszillatoren, addieren:

$$U = 3N \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} + U_0. \quad (2)$$

Um die Atomwärme C_v zu finden, haben wir dU/dT zu bilden unter Berücksichtigung der Tatsache, daß hier ν eine Temperaturfunktion ist. Daher wird:

$$\frac{dU}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_\nu + \left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_T \frac{d\nu}{dT}. \quad (3)$$

Das erste Glied der rechten Seite, das wir als Einsteinfunktion kennen, und mit $E(\nu, T)$ bezeichnen wollen, lautet:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_\nu = E(\nu, T) = 3R \frac{\left(\frac{h\nu}{kT}\right)^2 e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \quad (4)$$

In dem zweiten Gliede ist:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_T = 3N \frac{h}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - 3N \frac{\frac{h^2\nu}{kT} e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \quad (5)$$

Ferner ist nach Gleichung 1:

$$\frac{d\nu}{dT} = n f T^{n-1} = n \frac{\nu}{T}. \quad (6)$$

Das durch die Veränderlichkeit von ν bedingte Zusatzglied von C_v lautet daher:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial \nu}\right)_T \frac{d\nu}{dT} = 3n \frac{N}{T} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} - 3n N \frac{\frac{h^2 \nu^2}{k T^2} e^{\frac{h\nu}{kT}}}{\left(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1\right)^2}. \quad (7)$$

Ersetzt man im zweiten Gliede von 7 noch N durch R/k , so wird unter gleichzeitiger Berücksichtigung von 2 und 4:

$$\frac{dU}{dT} = n \frac{U - U_0}{T} + (1 - n) E_{\lambda}(\nu, T). \quad (8)$$

Für diese Funktion kann man, sobald man n kennt, aus den in zahlreichen Büchern abgedruckten Tabellen für $\frac{U - U_0}{T}$ und $E(\nu, T)$ leicht eine Tabelle zusammenstellen, wenn man statt der Frequenz ν die ihr proportionale Temperatur $\Theta = \frac{h\nu}{k}$ eingeführt.

Zur Prüfung der Gleichung (8) am Quecksilber benötigt man außer den Messungen von C_p in einem weiteren Temperaturintervall zwecks Umrechnung auf C_v noch Angaben über Dichte, Ausdehnungskoeffizient und Kompressibilität, sowie über deren Temperaturabhängigkeit im gleichen Gebiete. Als nicht ganz sichergestellt ist die Temperaturabhängigkeit der Kompressibilität, zumal bei höheren Temperaturen anzusehen; doch liegen auch hierüber einige Daten vor, die zur Umrechnung von C_p auf C_v benutzt wurden nach der bekannten thermodynamischen Formel:

$$C_v = C_p - \frac{\alpha^2 M}{\rho \chi} T. \quad (9)$$

Darin bezeichnet α den kubischen Ausdehnungskoeffizienten, M das Atomgewicht, ρ die Dichte und χ die kubische Kompressibilität. Aus den in der Literatur gefundenen Werten wurde für $C_p - C_v$ als wahrscheinliche Temperaturabhängigkeit

$$C_p - C_v = 0,859 + 0,00192 t$$

ausgedrückt in Calorien berechnet, worin t Celsiustemperaturen anzeigt.

Von den Messungen der Atomwärmen wurden erstens die wahrscheinlich recht zuverlässigen Zahlen GAEDES¹⁾ benutzt (Kurve I in Fig. 1), denen sich die von RUSSELL²⁾ ausgeführte Bestimmung bei -21° gut anschließt, zweitens eine von BARNES und COOKE²⁾ stammende Serie (Kurve II), die durchweg etwas höhere Zahlen enthält; da sie sich aber bis 260° erstreckt, wurde sie mitverwandt. Ausgehend von dieser Höchsttemperatur, die mit $T' = 533^{\circ}$ bezeichnet werden möge, wurde für $n = \frac{1}{2}$, $n = 1$, $n = \frac{3}{2}$ und $n = 2$

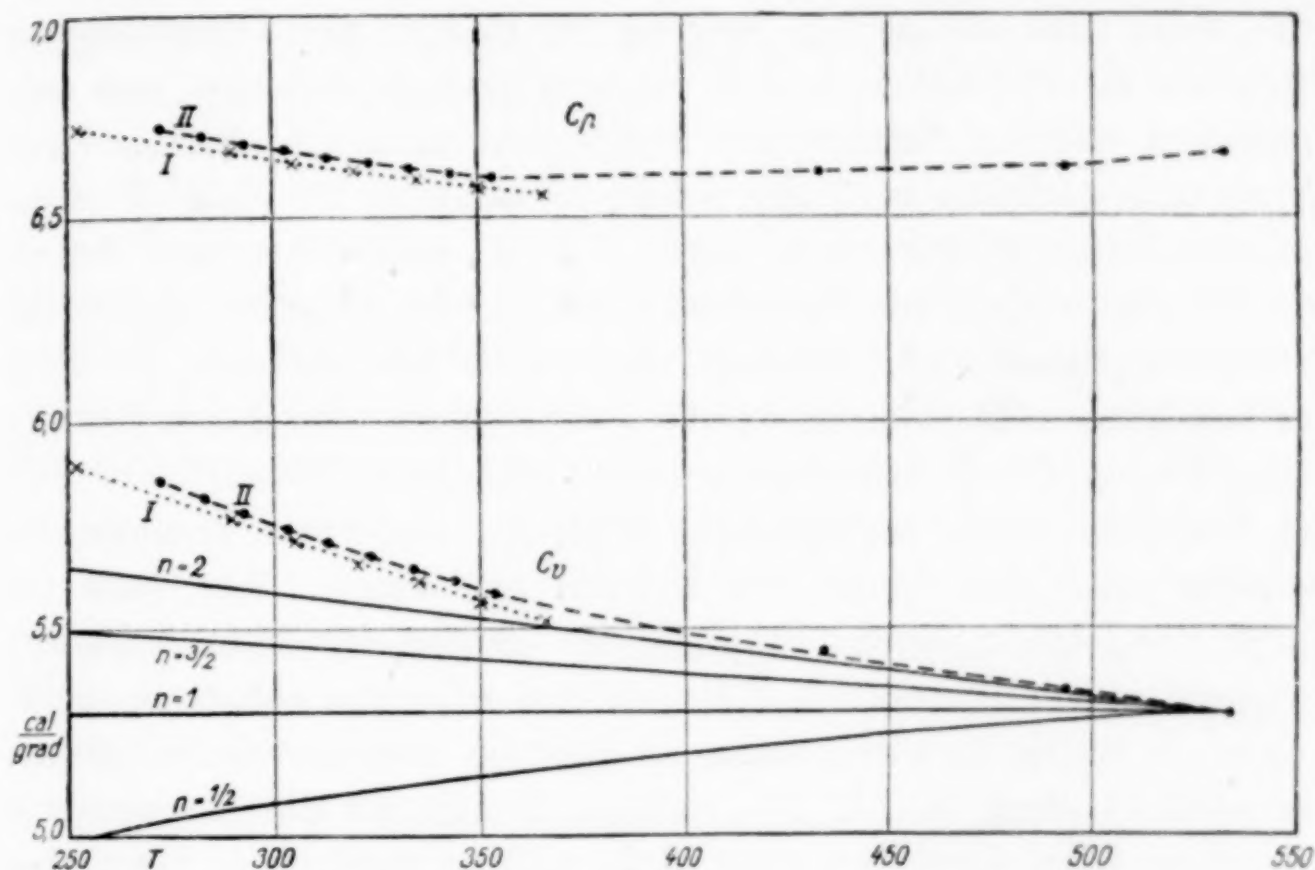


Fig. 1.

der zu $C_v' = 5,279$ gehörende Wert von Θ' aus der jeweils entsprechenden Tabelle entnommen; dann wurden für andere, tiefere Temperaturen T die ihnen entsprechenden Werte von Θ aus der aus Gleichung (1) folgenden Beziehung

$$\Theta = \Theta' \left(\frac{T}{T'} \right)^n$$

berechnet und die zu diesen Werten von Θ/T gehörenden Zahlen für C_v in den Tabellen aufgesucht. So entstanden die mit $n = \frac{1}{2}$ usw. bezeichneten vier Kurven, von denen diejenige für $n = 1$ horizontal verlaufen muß, weil $h\nu/kT$ konstant ist.

Wie Fig. 1 erkennen läßt, gibt die Kurve für $n = 2$ im Gebiete hoher Temperaturen einen leidlichen Anschluß an die Messungen.

¹⁾ W. GAEDE, *Phys. Zeitschr.* 4 (1902/03), 105.

²⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN, *Phys.-chem. Tabellen*.

Systematische Abweichungen bis etwa 4% finden sich aber im tieferen Temperaturgebiet. Ohne Änderung der Theorie würde dies bedeuten, daß hier die Temperaturabhängigkeit von ν noch viel größer ist. Man könnte daher daran denken, daß der Exponent n selber eine Temperaturfunktion ist, vielleicht derart, daß n der reduzierten Temperatur $\vartheta = T/T_k$ umgekehrt proportional ist. Physikalisch einleuchtender wird es aber sein, wenn man die aus der Spektroskopie bekannte Tatsache, daß der Quecksilberdampf eine, wenn auch nur geringe Neigung zur Bildung von Doppelatomen zeigt, auf die Flüssigkeit in dem Sinne überträgt, daß man eine entsprechend stärkere Neigung zur Assoziation annimmt. Infolge einer Temperaturerhöhung wird eine solche Assoziation, die einige Prozent betragen möge, zurückgehen, hierzu Wärme verbrauchen und ähnlich wie bei einem Gase im Dissoziationsgebiet eine abnorme spezifische Wärme vortäuschen. Allerdings wird durch Assoziationen die Zahl der beweglichen Teilchen vermindert, andererseits aber durch Massenvergrößerung deren Schwingungszahl verkleinert, wodurch ein Teil des Verlustes wieder wettgemacht wird, und außerdem kommen die Schwingungen der Atome im Molekül neu hinzu. Wie groß die durch die letztgenannten Einflüsse im ganzen bewirkte Änderung der spezifischen Wärme ist, läßt sich nur schwer abschätzen, wahrscheinlich ist sie ziemlich klein, so daß die Dissoziationswärme als Haupteffekt übrig bleibt. Ein sicherer Beweis für die Assoziationshypothese kann solcherart zwar nicht geführt werden; es kann aber gezeigt werden, daß auf Grund folgender Überlegungen eine ziemlich gute Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment zu erzielen ist.

Wir wollen, wie schon eingangs erwähnt, annehmen, daß durch den Schmelzprozeß das Gitter als solches zerstört ist, daß aber noch Bruchstücke in Form von Doppelatomen oder auch größeren Komplexen in einem bestimmten Prozentsatz übrig bleiben, zu deren restloser Zerstörung eine weitere Energiezufuhr erforderlich ist. Wir wollen die, wenigstens der Größenordnung nach wohl zutreffende Annahme machen, daß pro Mol assoziierter Substanz die Dissoziationswärme gleich der Schmelzwärme ist, die bei Quecksilber $Q = 560 \text{ cal/Mol}$ beträgt. Unter dieser Voraussetzung haben wir, um in Übereinstimmung mit dem Experiment zu bleiben, für $T = 252^\circ$ eine Assoziation von etwa 10% anzunehmen. Bezeichnen wir die Konzentration der assoziierten Moleküle in Molen auf ein Mol Quecksilber mit c , so ist der Wärmebetrag, der zur vollen Dissoziation noch er-

forderlich ist $x = cQ$. Indem wir zur Vereinfachung die wenig veränderliche Konzentration der nicht assoziierten Moleküle im Betrage $1 - c$ als konstant gleich 1 ansehen, erhalten wir durch Anwendung der Reaktionsisochore¹⁾:

$$\frac{1}{c} \frac{dc}{dT} = \frac{1}{x} \frac{dx}{dT} = - \frac{Q}{RT^2} \quad (10)$$

mit $x = 56 \text{ cal}$ für $T = 252^\circ$.

Hierin ist dx/dT , weil die zur weiteren Dissoziation noch benötigte Wärme x mit steigender Temperatur abnimmt, immer negativ. Der wesentlich positive Ausdruck

$$- \frac{dx}{dT} = x \frac{Q}{RT^2}$$

stellt demnach die für 1° Temperaturerhöhung bei der Temperatur T zur fortschreitenden Dissoziation benötigte Wärmemenge dar und ist die gesuchte Korrektur von dU/dT aus Gleichung (8). Wir erhalten somit:

$$C_v = \frac{dU}{dT} - \frac{dx}{dT}. \quad (11)$$

Die Durchführung der Rechnung hat unter Annahme einer Temperaturabhängigkeit von Θ proportional zu T^2 unter Verwendung von $\Theta_{533} = 64^\circ$ zu dem in Fig. 2 veranschaulichten Resultat geführt.

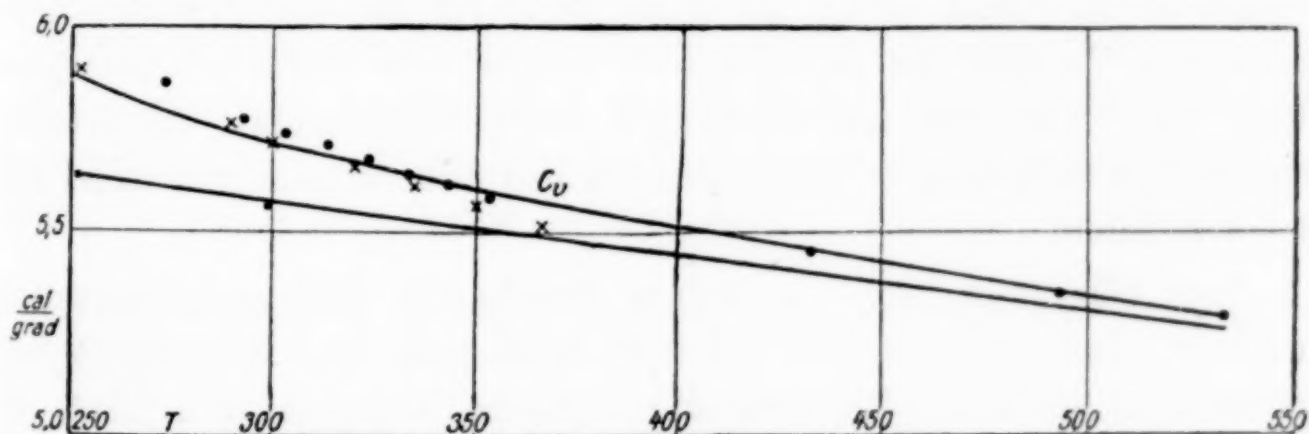


Fig. 2.

Die nahezu geradlinige untere Kurve stellt den Wert von dU/dT nach Gleichung (8) dar, die gekrümmte obere Kurve das um $-dx/dT$ vermehrte C_v . Wie man sieht, schließt sie sich den durch Kreuze markierten Messungen von RUSSELL und GAEDE und den durch

¹⁾ Die Flüssigkeit ist hier als eine verdünnte Lösung der assoziierten Moleküle angesehen worden. Auf ein streng richtiges Resultat darf man allerdings bei der Anwendung der Reaktionsisochore auf ein derartiges kondensiertes System nicht rechnen.

Punkte bezeichneten Bestimmungen von BARNES und COOKE befriedigend an.

Zu einer weiteren wichtigen, qualitativen Prüfung der Assoziationshypothese kann die Druckabhängigkeit von C_v herangezogen werden. Wäre die Substanz nicht oder nur sehr unbedeutend assoziiert, so würde sich eine Druckerhöhung nur durch eine Verkürzung der freien Weglänge äußern und damit eine Vergrößerung von Θ herbeiführen, wodurch die Atomwärme sinken müßte. Ist aber ein erheblicher Prozentsatz assoziiert, so wird durch Druckerhöhung die zweifellos unter Volumverminderung verlaufende Assoziation vergrößert und infolgedessen $-d x/d T$ so erhöht, daß C_v anwachsen kann. Das hat BRIDGMAN¹⁾ bei 0°, wo $-d x/d T$ nach obiger Ableitung auch ohne Kompression schon verhältnismäßig groß ist, auch beobachtet, während LUSSANA¹⁾ bei 60° und in noch stärkerem Maße bei 90° mit steigendem Druck eine Abnahme von C_v findet. Da nach der Theorie mit steigender Temperatur das Wachsen von Θ durch Verkürzung der freien Weglänge immer stärker ins Gewicht fällt, während die Vergrößerung von $-d x/d T$ mit der Abnahme des Assoziationsgrades mehr und mehr zurücktritt, ist in den genannten Beobachtungen eine gute Stütze der Assoziationstheorie in qualitativer Hinsicht zu erblicken. Es darf hiernach als sehr wahrscheinlich angesehen werden, daß der Schmelzvorgang am Schmelzpunkte selber nicht völlig bis zum Ende führte, sondern eine mit steigender Temperatur abnehmende Menge von Gitterbruchstücken übrig läßt. Der von KLINKHARDT²⁾ beobachtete Abfall der Atomwärme C_p des flüssigen Bleis oberhalb des Schmelzpunktes weist im gleichen Sinne.

Der Übergang zur klassischen Gastheorie läßt sich zwanglos auf folgendem Wege finden: Denkt man sich eine Flüssigkeit bei konstantem Volumen bis über die kritische Temperatur erhitzt, so ist grundsätzlich noch nichts geändert. Die Atomwärme wird entsprechend der Temperaturabhängigkeit von Θ einen bestimmten Wert angenommen haben, über dessen Größe nichts vorausgesagt werden kann. Eine Volumvergrößerung bei konstanter Temperatur dürfte zunächst infolge Wachsens der freien Weglänge eine Erhöhung der Atomwärme im Gefolge haben; bei weiterer starker Volumvergrößerung wird aber schließlich folgendes eintreten: Die Be-

¹⁾ Aus COHEN, Piezochemie kondensierter Systeme S. 154. Leipzig 1919.

²⁾ H. KLINKHARDT, *Ann. d. Phys.* **84** (1927), 167.

wegung der Atome wird nicht mehr fortwährend beschleunigt und wieder verlangsamt sein, sondern dazwischen wird stets eine Wegstrecke mit konstanter Geschwindigkeit zurückgelegt, die mit der Verdünnung des Gases wächst. Wir werden daher die Energie des Gases in zwei Teile zu zerlegen haben, deren einer sich auf die Zeit, in der das Atom eine Beschleunigung erfährt, d. h. auf die Dauer des Stoßes bezieht und den Quantengesetzen unterworfen ist, während der andere sich rein kinetisch berechnet. Die Atomwärme wäre hiernach zu einem Bruchteile α durch Gleichung (8) und zu $1 - \alpha$ durch $\frac{3}{2} R$ dargestellt, wobei der Bruch $1 - \alpha$ durch das Verhältnis von Stoßzeit zu Flugzeit bestimmt ist. Je größer das Volumen wird, desto kleiner ist α , so daß man einen kontinuierlichen Übergang zum idealen Gase erhält. Das mit α multiplizierte Glied, das also nur für stark komprimierte Gase in Betracht kommt, würde nun allerdings für eine Temperaturabhängigkeit von Θ größer als proportional zu T am absoluten Nullpunkte zu einer Atomwärme $3 R$ führen. Nimmt man aber an, daß eine kleine Restfrequenz ν_0 übrig bleibt, so würde in Gleichung (8) der Faktor n durch $n(1 - \nu_0/\nu)$ zu ersetzen sein, der in der Nähe des absoluten Nullpunktes zu 0 wird, bei höheren Temperaturen mit $\nu \gg \nu_0$ aber in n übergeht. In der Nähe des absoluten Nullpunktes würde somit das mit α multiplizierte Glied unter $\frac{3}{2} R$ heruntersinken und eine Erklärung für die Entartung stark komprimierter Gase liefern.

Als Hauptresultat dieser Untersuchung ist anzusehen, daß aus dem Verlauf der Atomwärmen geschmolzener Metalle auf eine wahrscheinlich nur unvollkommene Zerlegung des Kristallgitters am Schmelzpunkte geschlossen werden darf.

Frankfurt a. M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. Januar 1928.

Über die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen zwei flüssigen Phasen.

VON W. FRAENKEL, E. WENGEL und L. CAHN.

Mit 2 Figuren im Text.

Vor einiger Zeit war von dem einen von uns mit H. HEINZ¹⁾ durch Messung der Lösungsgeschwindigkeit von unedlen in Quecksilber gelösten Metallen versucht worden, einen Beitrag zum Korrosionsproblem zu liefern. Es war festgestellt worden, daß die Lösungsgeschwindigkeit der Metalle der Erdalkalireihe einem Gesetz gehorcht, daß formal dem der monomolekularen Reaktion gleich ist, d. h., daß die Geschwindigkeit in jedem Augenblick proportional der Konzentration des zu lösenden Amalgams ist. Bei konzentrierteren Amalgamen der Erdalkalien, die damals als Systeme mit Bodenkörper aufgefaßt wurden, und Amalgamen der Alkalien war dagegen gefunden worden, daß in gleichen Zeiten gleiche Mengen sich lösten. Versuche, die Lösungsgeschwindigkeit von Zinkamalgam zu bestimmen, hatten zunächst zu keinen reproduzierbaren Werten geführt. Da noch eine Reihe von Fragen als ungeklärt betrachtet werden mußte, wurde weiteres experimentelles Material gesammelt. Es wurden die bereits untersuchten Amalgame von Ca, Sr, Ba, Li, Na, K unter etwas anderen Gesichtspunkten nochmals bearbeitet und die Untersuchung auf die Amalgame von Be, Mg, Al, Cs, Rb und vor allem Zn ausgedehnt.

Bezüglich der Abhängigkeit der Geschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration hatte man sich mit inzwischen von KLEIN veröffentlichten Ergebnissen²⁾ auseinanderzusetzen. Vor allen Dingen schien es wichtig, auf die Überspannung, mit der der Wasserstoff am Quecksilber entweicht, Rücksicht zu nehmen und zu untersuchen, wie sich bei Wegnahme dieser Überspannung Reaktionsgeschwindigkeit und Potential verändert.

Die Ergebnisse der Untersuchung, die im folgenden kurz mitgeteilt sind, führten dazu, die Lösungsvorgänge bei den Amalgamen

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **133** (1924), 153.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. **137** (1924), 39.

nicht unwesentlich anders aufzufassen, als das früher möglich gewesen war. Vor allen Dingen konnte die unbefriedigende Differenzierung in zwei scheinbar ganz verschiedene Reaktionstypen: konstante Entwicklungsgeschwindigkeit bei den Alkalimetallen, Proportionalität mit der Amalgamkonzentration bei den Erdalkalien, fallen gelassen und gezeigt werden, daß bei sämtlichen Amalgamen einer Periode konstanter Entwicklungsgeschwindigkeit eine solche der Proportionalität mit der Amalgamkonzentration folgt.

Ferner wurde ein anderes heterogenes, aus zwei flüssigen Phasen bestehendes System — Diazoessigester in Bromoform gelöst gegenüber einer wäßrigen Säurelösung — in den Kreis der Untersuchung gezogen und gezeigt, daß in diesem Falle der Reaktionsverlauf der erwartete, die Geschwindigkeit also proportional der Esterkonzentration war, daß also bei den Amalgamen besondere Verhältnisse vorliegen.

Schließlich hat in einer von dem einen von uns angeregten Untersuchung F. OPPENHEIMER die Oberflächenspannungen der Amalgame sowohl wie der Diazolösungen gemessen, um dadurch eine Erklärungsmöglichkeit für das Verhalten der Amalgame zu gewinnen.¹⁾

A. Die Amalgamversuche.

Mitarbeiter Dr. E. WENGEL.²⁾

Versuchsanordnung und Amalgamherstellung.

Die Versuchsanordnung war ganz analog der bei der Arbeit von FRAENKEL und HEINZ verwandten, allerdings waren die Dimensionen der Apparate etwas verändert, so daß die Ergebnisse nicht unbedingt vergleichbar sind. Auch hier wurde die „Säureseite“ durch großen Überschuß der Zersetzungsflüssigkeit und Zugabe der Zersetzungsprodukte in vielfacher Menge der entstehenden praktisch konstant gehalten. Bei den Potentialmessungen wurde unter anderem auch eine empfindlichere Schaltung verwandt, worauf noch an der betreffenden Stelle zurückzukommen sein wird.

Die Amalgame wurden teils elektrolytisch, teils durch direkte Auflösung der Metalle in Quecksilber hergestellt, ohne daß ein Unterschied der Ergebnisse durch die Art der Herstellung zu konstatieren war. Die elektrolytische Darstellung wurde dadurch verbessert, daß unter Kühlung gearbeitet und darauf geachtet wurde, daß das Queck-

¹⁾ Siehe die in diesem Band folgende Arbeit von F. OPPENHEIMER.

²⁾ Näheres siehe Dissertation WENGEL: Die Auflösungsgeschwindigkeit von Amalgamen unedler Metalle in Säuren. Frankfurt a. M. 1927.

silber möglichst trocken war, wodurch einer spontanen Zersetzung wirksam entgegengetreten wurde. Das Aluminiumamalgam ließ sich auf elektrolytischem Wege nicht herstellen. Hier wurde nur die direkte Methode angewandt, wobei das Aluminium durch Quecksilbercyanid (nach einem Vorschlag von Prof. Dr. F. HAHN) aktiviert wurde. Alle Amalgame wurden durch Glasgoochtiiegel, denen noch Ledereinlagen vorgelegt waren, filtriert. Man konnte so die Abwesenheit einer festen Phase mit einiger Sicherheit annehmen, obwohl keine Angaben darüber vorzuliegen scheinen, ob derartige Systeme überhaupt klar filtrierbar sind.

Die Gesamtreaktion.

Die kinetischen Verhältnisse, die nach dieser Untersuchung bei der Auflösung der Amalgame in Säuren vorliegen, seien zunächst in ihrer Allgemeinheit am Beispiel des Zinkamalgams dargestellt. Hier spielt auch die Überspannung offenbar eine besonders bedeutende Rolle. Da Zinkamalgam gegen Säuren recht beständig ist, mußte zur Zersetzung eine konzentrierte Salzsäure, meist 6fach normal, verwandt werden. Der Verlauf der Reaktion war, wenn man den Wasserstoff am Quecksilber sich entwickeln ließ, vollständig unerklärlich, zunächst entwickeln sich in gleichen Zeiten gleiche Gas-mengen, dann klingt die Reaktion schnell ab und endet plötzlich. Ließ man dagegen den Wasserstoff sich an einem Platindraht entwickeln, mit dem der in das Amalgam tauchende Rührer umwickelt war, so ging die Zersetzung nicht nur viel schneller vor sich, es resultierte auch jetzt ein Reaktionstyp, wie er bei sämtlichen Amalgamen mindestens für gewisse Säurekonzentrationen beobachtet werden konnte. Die Kurve, die die entwickelte Gasmenge in Abhängigkeit von der Zeit (natürlich bei konstanter Temperatur und Rührgeschwindigkeit und konstanten Verhältnissen auf der Säure-seite) darstellt, ist erst eine Gerade, die dann langsam abklingt und asymptotisch ausläuft. Zunächst haben wir also eine konstante Entwicklungsgeschwindigkeit, die wir in der Folge der Kürze halber als „konstante Anfangswerte“ (K. A.) bezeichnen wollen. Von einer gewissen kleinen Konzentration des Amalgams an tritt dann eine Abweichung vom geradlinigen Verlauf ein, und es bildet sich schließlich ein Gebiet aus, in dem Proportionalität der Geschwindigkeit mit der Amalgamkonzentration herrscht, was kurz mit „Konzentrations-proportionale Reaktion“ (K. p. R.) gekennzeichnet sei. Daß FRAENKEL und HEINZ diesen allgemeinen Reaktionsmecha-

nismus nicht gefunden haben, findet seine Erklärung darin, daß sie bei konzentrierteren Amalgamen glaubten, ein System mit Bodenkörpern vor sich zu haben, während sie bei den Alkali amalgamen zu hohe Säurekonzentrationen verwandten, wodurch das Endstück der Kurve verschleiert wurde. Von einer theoretischen Begründung für diesen Reaktionsverlauf sei zunächst abgesehen. Da Änderung der Säurekonzentration, der Rührgeschwindigkeit und der Temperatur sich ganz verschieden bei diesen beiden Reaktionsstücken äußerte, schien es berechtigt, das gesamte experimentelle Material für beide Kurvenstücke getrennt zu behandeln. (Es sei hier auf die merkwürdige Ähnlichkeit des von uns bei Amalgamen gefundenen Kurventyps mit dem bei der Elektrolyse von Kupfersulfat in bestleitender Schwefelsäure an der Kathode und bei der elektrolitischen Zersetzung von Oxalsäure an der Anode von LORENZ, SIEGRIST und ÅKERBERG¹⁾ beobachteten hingewiesen.)

Tabelle 1 und Fig. 1 geben als Beispiel einen solchen Versuch. Die zersetzende Säure war 6fach normal, die gesamt entwickelte

Tabelle 1.

Versuch 10. 6n HCl

Zeit Minuten	Gas ccm	$K \cdot 10^3$
0,5	4,0	
1	8,0	
2	16,2	
3	23,9	
4	30,5	
8	54,35	Nullpunkt
12	73,0	159
13	76,6	168
14	79,22	168
15	81,45	168
16	83,32	168
17	84,9	168
18	86,4	171
20	88,7	174

168 Mittelwert

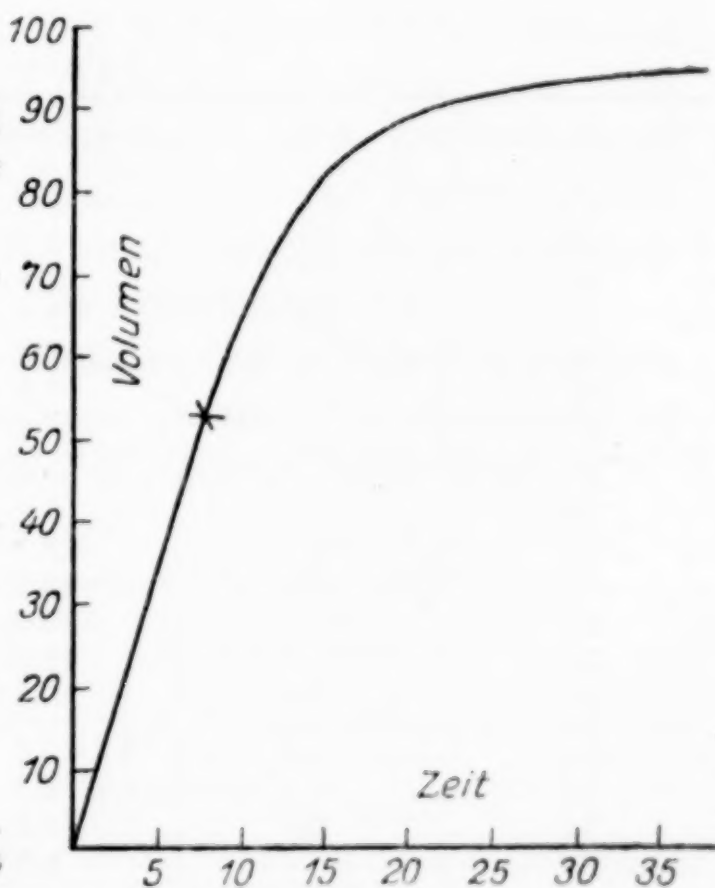
 $v = 93,5$ $R = 420$ $T = 30^\circ$ 

Fig. 1.

Gasmenge $93,5 \text{ cm}^3$ (v in der Tabelle), die Rührgeschwindigkeit 420 Touren pro Minute (R in der Tabelle), die Temperatur 30°

¹⁾ SIEGRIST, *Z. anorg. Chem.* **26** (1901), 273 und ÅKERBERG, *Z. anorg. Chem.* **31** (1902), 161.

(T in der Tabelle), die Amalgammenge etwa 150 g und die Amalgamoberfläche 4,1 cm². Die letzten beiden Größen waren stets, wo nicht anders angegeben, die gleichen.

I. Der konzentrationsproportionale Teil der Reaktion.

Der Teil der Gesamtreaktion, der formal den Gesetzen der monomolekularen Reaktion folgt, zeigt sich (bei nicht zu hohen Säurekonzentrationen) in allen Fällen von einer gewissen recht geringen Konzentration der Amalgame (von der Größenordnung von $\frac{1}{2}$ —1 Milliäquivalent pro 100 g Hg) an. Die Konstanten konnten hier nach der bekannten Formel $d v_t / d t = K (v - v_t)$ berechnet werden. Als Nullpunkt wurde aus der graphisch dargestellten Kurve der Punkt gewählt, wo die Abweichung vom geradlinigen Teil deutlich in die Erscheinung trat.

Eine Reihe solcher Messungen mit verschiedenen Amalgamen gibt die Tabelle 2. Die Versuche sind alle unter denselben Bedingungen, nämlich 0,1 n-HCl, Temp. 30°, Amalgamoberfläche 4,10 cm², Amalgamvolumen 7,35 cm³ und Rührgeschwindigkeit 400 Touren/Min. ausgeführt.

Tabelle 2.

Nr. der Vers.	Am.	Gesamtgasmenge	$K \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$ Mittel
15	Zn	9,8	100,3	98,9
16		5,4	100,1	
17		13,8	96,3	
18		13,8	96,2	
19		18,3	91,4	
20		6,9	104,2	
21		7,8	103,8	
25	Al	8,9	65,3	65,3
26		7,8	67,4	
27		23,5	62,3	
28		15,9	59,6	
29		4,9	68,4	
30		12,6	67,8	
31		10,1	66,3	
35	Be	7,4	92,8	93,7
36		6,9	96,4	
37		10,5	91,3	
38		9,3	94,3	
45	Mg	26,5	96,1	102,7
46		8,35	91,6	
47		12,5	102,0	
48		10,7	96,6	
49		32,9	115,0	
50		12,75	118,0	
51		18,2	108,0	
52		15,1	98,3	
53		8,3	94,1	
54		6,5	107,3	

Tabelle 2 (Fortsetzung).

Nr. der Vers.	Am.	Gesamtgasmenge	$K \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$ Mittel
75	Ca	18,0	169,0	162
76		16,2	156,2	
77		16,3	161,0	
78		19,3	166,8	
79		24,6	157,0	
80		21,9	162,0	
86	Sr	19,2	182,0	173
87		8,3	164,1	
88		21,6	175,2	
89		16,2	173,0	
90		18,1	170,7	
94	Ba	9,2	228	225
95		18,6	226	
96		13,2	213	
97		10,3	236	
98		10,8	222	

War die Reaktionsgeschwindigkeit erheblich größer, verschleierte sich das Bild, der konzentrationsproportionale Teil wurde kleiner und verlor sich schließlich scheinbar ganz, welcher Fall namentlich bei den Alkaliamalgamen schon früher beobachtet worden war und dazu geführt hatte, prinzipielle Unterschiede zwischen den Erdalkali- und Alkaliamalgamen anzunehmen. Jetzt konnte gezeigt werden, daß auch bei den Alkaliamalgamen das konzentrationsproportionale Stück deutlich wurde, wenn man die H^+ -Ionenkonzentration bis zu der des reinen Wassers erniedrigte.

Drei solcher Versuche mit Na-Amalgam sind in Tabelle 3 gegeben, der Versuch 111 mit seinen genaueren Daten. Die Konstante ist hier, verglichen mit den in Tabelle 2 gegebenen, recht hoch.

Tabelle 3. dest. H_2O

Nr. der Vers.	Gesamtgasmenge	$K \cdot 10^3$
111	5,0	146
112	10,0	110
113	10,6	116
		124 Mittel

Versuch 111.

Zeit	Gas	$K \cdot 10^3$
1	0,7	151
2	1,3	150
3	1,79	148
4	2,25	149
5	2,6	147
6	2,8	137
7	2,9	139
$v = 5,0 \quad R = 450 \quad T = 30^\circ$		

Abhängigkeit der Konstanten von der H^+ -Konzentration.

Schon die Untersuchung des einen von uns mit HEINZ hatte ergeben, daß der Einfluß der H^+ -Ionenkonzentration auf die Größe der Konstanten schwer zu übersehen ist. Von einer Proportionalität kann jedenfalls keine Rede sein. Wir versuchten die Ergebnisse von KLEIN¹⁾, die allerdings nur für Na-Amalgame und den Teilen der Reaktion, die von der Konzentration unabhängig sind, festgestellt waren (vgl. später), auch auf das konzentrationsproportionale Stück anzuwenden, indem von der Konstanten bei der jeweiligen H^+ -Ionenkonzentration die Konstante, die sich bei der Zersetzung mit dest. Wasser ergab, abgezogen wurde. Auch diese Berechnungsweise, deren theoretische Bedeutung nicht recht einzusehen ist, führte nicht zu einer Proportionalität zwischen neuer Konstante und H^+ -Ionenkonzentration.

Aus dem sehr reichlichen aber ebenso unübersichtlichen von uns gesammelten Material sei hier nur ein ganz kleiner Ausschnitt gegeben, der sich auf Al-Amalgam bezieht. Die ungefähre Proportionalität zwischen 0,05 n- und 0,1 n-HCl findet sich auch bei Mg- und Ca-Amalgamen und ist also offenbar kein Zufall.

Tabelle 4.

Nr. der Versuche	Säure	Konz. H^+	Mittelwert $K \cdot 10^3$	$K \cdot 10^3$ abzüglich H_2O -Wert
101—105	dest. H_2O	—	58,0	—
32—34	0,05 n-HCl	0,05	62,0	4,0
25—31	0,1 n- „	0,1	65,3	7,3
106—107	0,5 n- „	0,5	69,0	11,0
108	1,0 n- „	1,0	74,5	16,5
109	2,0 n- „	2,0	84,5	26
110	4,0 n- „	4,0	109,0	51

Von gewissem Interesse dürfte noch die Feststellung sein, daß, je höher die Zersetzungsgeschwindigkeit mit Wasser ist, diese um so weniger durch Säurezusatz beschleunigt wird.

Abhängigkeit der Konstanten von der Rührgeschwindigkeit, der Oberfläche und dem Volumen des Amalgams.

Wie schon der eine von uns mit HEINZ gezeigt hatte, ist von einer Tourenzahl von etwa 400—700 Touren pro Minute der Einfluß dieser Größe innerhalb der Fehlergrenzen der Messung. Daß ein Einfluß der Oberflächengröße vorliegen mußte, war von vornherein klar, Versuche, die an Ca-Amalgamen durchgeführt wurden, zeigten mit

¹⁾ l. c.

genügender Übereinstimmung eine direkte Proportionalität. Merkwürdig erschien indessen ein schon früher beobachteter deutlicher Einfluß des Amalgamvolumens, der deshalb ebenfalls beim Ca-Amalgam genauer untersucht wurde. Bei einer konstant gehaltenen Oberfläche von $4,1 \text{ cm}^2$ wurde bei einem Amalgamvolumen von $7,353 \text{ cm}^3$ bei der Zersetzung mit $0,1 \text{ n-HCl}$ eine mittlere Konstante von $162,2$ gefunden, bei einem Volumen von $3,676 \text{ cm}^3$ ergab sich $191,2$ und bei einem Volumen von $11,03 \text{ cm}^3$ 129 , also eine deutliche Abnahme der Konstante mit steigendem Volumen. Für eine Differenz von $3,67 \text{ cm}^3$ ergibt sich eine Veränderung der Konstante um 30 .

Folgende Betrachtung dürfte vielleicht eine Erklärung für den an sich von vornherein nicht sehr verständlichen Einfluß des Amalgamvolumens auf die Konstanten geben. Der in das Amalgam eintauchende Rührer bewirkt bei der hohen Tourenzahl eine kegelförmige Vertiefung des Amalgams um den Rührer, die je nach der Amalgammenge größer oder kleiner wird, also eine geringe Veränderung der Oberfläche für unsere Versuchsanordnung bedeutet. Da nun, wie oben festgestellt, die Konstante proportionale Veränderung mit der Oberfläche zeigt, dürfte selbst diese geringfügige Oberflächenvariierung nicht ohne Einfluß auf die K -Werte sein. Damit finden die häufigen Abweichungen der Konstanten innerhalb derselben Versuchsreihe zum Teil ihre Erklärung. Gut übereinstimmende Resultate sind also durch Konstanthalten des Amalgamvolumens zu erzielen.

II. Die konstanten Anfangswerte.

Wie schon erwähnt, gelten für den (ersten) Teil der Reaktion, wo in gleichen Zeiten stets gleiche Wasserstoffmengen, unabhängig von der Konzentration des Amalgams, entwickelt werden, andere Beziehungen zwischen dieser Größe und der Säurekonzentration und der Rührgeschwindigkeit. Die Abhängigkeit vom Amalgamvolumen wurde hier als sehr klein nachgewiesen. Die Abhängigkeit der konstanten Anfangswerte von der Säurekonzentration war erheblich und in weiten Grenzen der Konzentration sehr annähernd proportional. Die Tabellen 5 und 6 zeigen das für Ba-Amalgam und Na-Amalgam.

Tabelle 5.

Nr. der Vers.	Säure	Konst. Anfangswerte cm^3 pro Minute
123	$0,2 \text{ n-HCl}$	16,0
124	$0,1 \text{ n- „}$	7,9
125	$0,05 \text{ n- „}$	4,0
126	$0,01 \text{ n- „}$	0,81

Tabelle 6.

Nr. der Vers.	Säurekonz.	Anfangswerte cm ³ pro Minute	Am. Vol.
127	0,05n-HCl	5,4	7,35
128	0,1n- „	10,6	6,5
129	0,2n- „	21,0	7,6

Man hat also nach unseren Versuchen nicht nötig, den Kunstgriff von KLEIN¹⁾, das Abziehen der Werte für reines Wasser, anzuwenden.

Als nächstes war der Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf die „K. A.“ eingehend zu studieren. Eine besondere Schwierigkeit für diese Beobachtung bedeutet die Tatsache, daß selbst kleine apparative Änderungen (z. B. am Rührer) beträchtliche Differenzen für die „K. A.“ zur Folge hatten. Unter Beobachtung dieser großen Empfindlichkeit wurde das in Tabelle 7 angeführte Material (am Ba-Amalgam beobachtet) gesammelt.

Tabelle 7.

Nr. der Versuche	Tourenzahl	Konst. Anfangswert in cm ³ pro Min.	Am. Vol. cm ³	Anfangswert abzüglich Wert ohne Rührung
		a		b
130	0	0,45	7,35	—
131	200	2,2	6,4	1,75
132	315	3,2	7,35	2,75
133	320	3,3	7,35	2,85
134	560	5,4	7,35	4,95
135	590	5,8	7,35	5,35
136	720	7,4	7,5	6,95
137	720	6,8	5,6	6,35

Die gleichen Ergebnisse resultierten für die „K. A.“ der Alkali-amalgame. Auch hier sei der geringe Einfluß des Amalgamvolumens betont.

K-Am.

Tabelle 8.

0,05 n-HCl.

Nr. der Versuche	Konst. Anfangs- wert pro Minute	Tourenzahl	Abzügl. Wert ohne Rührung	Am. Vol. cm ³
138	1,65	0	0	7,35
139	3,0	100	1,3	7,35
140	4,3	200	2,65	7,35
141	4,95	250	3,3	5,8
142	5,0	260	3,35	7,35
143	5,6	325	3,95	8,1
144	5,7	330	4,05	—
145	6,0	340	4,35	7,35
146	7,0	400	5,35	8,1
147	8,1	480	6,45	5,8
148	9,8	600	8,15	7,35

¹⁾ l. c.

In beiden Fällen bekommt man, wenn die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Tourenzahl graphisch dargestellt wird, gerade Linien. Sie gehen nicht durch den Koordinatenanfangspunkt, so daß auch für die Rührgeschwindigkeit „Null“ eine gewisse Entwicklungsgeschwindigkeit übrig bleibt. Bringt man diesen Nullwert jeweils in Abzug, d. h. schiebt man die Linien durch den Koordinatenanfangspunkt, so herrscht eine proportionale Veränderung der „K. A.“ mit der Rührgeschwindigkeit. Dieses deutet darauf hin, daß die Reaktionsgeschwindigkeit im vorliegenden Falle aus zwei Teilen besteht, von denen der eine (Wert ohne Rührung) für die Dauer des Versuches konstant bleibt, der zweite jedoch der Rührgeschwindigkeit jeweils proportional ist.

III. Potentialmessungen und Vergleich zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Potential.

Wie in der früheren Untersuchung wurden auch bei dieser Arbeit eine große Anzahl Potentialmessungen an den gasenden Amalgamelektroden ausgeführt. Die Versuchsanordnung war im allgemeinen dieselbe wie bei FRAENKEL und HEINZ, doch wurde auch mit einer etwa zehnmal so empfindlichen Schaltung gearbeitet, die es erlaubte, Potentialunterschiede in der Größenordnung von Millivolts zu messen. Die Amalgamelektrode wurde wieder gegen eine normale Kalomelektrode geschaltet. Wie früher beim Ca-Amalgam wurde auch beim Zinkamalgam eine deutliche Änderung des Potentials der gasenden Elektrode mit der Zeit, also der Konzentration des Amalgams, beobachtet. Berechnete man nun aber aus der NERNST'schen Formel die Potentialunterschiede, die sich ergeben mußten, wenn man nur den Unterschied der Konzentration der Metalle im Quecksilber als Ursache der Potentialänderung ansehen wollte, so zeigte sich, daß die früher beobachteten Differenzen ebenso wie die neu gemessenen ungefähr um das fünf- bis zehnfache zu hoch sind. Als Beispiel sei in Tabelle 9 eine Meßreihe an Zink gegeben. Die Zinkkonzentrationen der ersten Spalte wurden aus der entwickelten Gasmenge berechnet. Die dritte Spalte gibt die Differenzen zweier aufeinanderfolgender Messungen, die vierte die nach der Formel

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_1}{c_2} \text{ berechneten an.}$$

Ließ man den Wasserstoff sich aber an Platin entwickeln, so wurde der Wert geringer und bei Anwendung von platinisiertem Platin waren die gemessenen Differenzen den theoretischen praktisch gleich.

Tabelle 9.

Mol-Proz. Zn c	Gem. Spannung in Volt	Spannungs- differenz gef.	— ber.	Zeit	K · 10 ³
4,713 · 10 ⁻⁴	0,5407	—	—	0	—
3,422 · 10 ⁻⁴	0,4971	44	4	2	160
2,421 · 10 ⁻⁴	0,4738	66,9	8,4	4	165
1,792 · 10 ⁻⁴	0,449	91,7	12,1	6	161
1,275 · 10 ⁻⁴	0,4309	109,8	16,4	8	163
9,04 · 10 ⁻⁵	0,4114	129,3	20,7	10	166
6,943 · 10 ⁻⁵	0,3963	144,4	24,2	12	160
5,568 · 10 ⁻⁵	0,3813	159,4	26,8	14	163

So ergab sich bei Zinkamalgam bei zwei Konzentrationen, die sich wie 1 zu 2 verhielten, ein Potentialabfall von 9 Millivolt, während sich ein solcher von 8,4 Millivolt berechnete und bei einer Messung an Ca-Amalgam, wo ohne Anwendung von platinisiertem Platin für dasselbe Konzentrationsverhältnis etwa 60 Millivolt gefunden waren, erniedrigte sich bei Anwesenheit von Platin die Differenz ebenfalls auf etwa 9 Millivolt.

Die Überspannung spielt also hier eine beträchtliche allerdings theoretisch nicht näher gedeutete Rolle. Es darf hier wiederholt werden, daß beim Zink die Überspannung auch auf die Geschwindigkeit der Gasentwicklung einen großen Einfluß ausübte. Daß dieser Einfluß aber bei den unedleren Metallen so gut wie vollständig verschwand, sei hier noch erwähnt.

Wenn man schließlich noch versuchen will, eine theoretisch übrigens durchaus nicht mit Sicherheit vorauszusehende Beziehung zwischen Potential und Zersetzungsgeschwindigkeit festzustellen, so bietet sich die Schwierigkeit, daß man nicht weiß, welche Potentialwerte man zum Vergleich heranziehen soll. Die gemessenen Potentiale sind Mischpotentiale, die außerdem von der Konzentration abhängig sind.¹⁾ Einige der untersuchten Metalle bilden mit Quecksilber intermetallische Verbindungen, über deren Dissoziationsgrad man nur in einigen Fällen unterrichtet ist.²⁾ So schien es noch am einwandfreisten, jedenfalls am einfachsten, die unter gleichen äußeren Bedingungen erzielten Geschwindigkeitskonstanten und bei den Alkali amalgamen die konstanten Anfangswerte mit den Normalpotentialen der gelösten Metalle, wie sie von NEUMANN³⁾ aus Ver-

¹⁾ Über einen Versuch, das „aktuelle“ Potential mit der Zersetzungsgeschwindigkeit in Beziehung zu bringen, vgl. FRAENKEL und HEINZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **133** (1924), 166, 173.

²⁾ TAMMANN und JANDER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **124** (1922), 105.

³⁾ *Z. Elektrochem.* **31** (1925), 287.

suchen an geschmolzenen Salzen gefunden worden sind, in Parallele zu setzen. Das ist in Tabelle 10 geschehen mit dem Ergebnis, daß vom Aluminium abgesehen, tatsächlich die Reihenfolge der Potential- und der Geschwindigkeitswerte dieselbe ist. Die Versuche sind alle bei 30° und mit einer 0,1 normalen Salzsäure ausgeführt.

Tabelle 10.

Amalgam	$K \cdot 10^3$	Potential der Metalle nach NEUMANN	Tourenzahl
Zn	98,9	(0,76)	400
Al	65,3	0,845	400
Be	93,7	0,811	400
Mg	103,0	1,422	400
Ca	162,2	1,903	400
Sr	173,0	2,075	400
Ba	225	2,154	400
	„K. A.“		
Li	9,4	2,091	300
Na	10,7	2,454	300
K	10,9	2,614	300
Rb	11,35	2,744	300
Cs	12,1	2,909	300

B. Die Zersetzungsgeschwindigkeit von Diazoessigester im heterogenen System.

Mitarbeiter Dr. L. CAHN.

Es erschien nun von Interesse, zu untersuchen, ob der bei den Amalgamen beobachtete Reaktionsverlauf sich allgemein bei Vorgängen, die zwischen zwei flüssigen Phasen vor sich gehen, findet. Als geeignetes Beispiel bot sich die unter der katalytischen Wirkung von H⁺-Ionen vor sich gehende Reaktion zwischen Diazoessigester und Wasser, $\text{CHN}_2\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{OHCOOC}_2\text{H}_5 + \text{N}_2$, die von dem einen von uns auf Anregung von BREDIG¹⁾ sehr ausführlich im homogenen System untersucht worden war und als bei Wasserüberschuß streng monomolekular gefunden wurde. Die Konstante war der H⁺-Ionenkonzentration direkt proportional. Diese Reaktion ließ sich auch im heterogenen System durchführen, wenn man den Ester in einer mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit löste. Um die Verhältnisse denen der Amalgame möglichst anzunähern, sollte die schwerere Flüssigkeit sich hinsichtlich ihres spezifischen Gewichtes stark vom Wasser unterscheiden, weshalb Bromoform mit einer

¹⁾ W. FRAENKEL, *Ztschr. f. phys. Chem.* **60** (1907), 202.

Dichte von etwa drei gewählt wurde. Die Löslichkeit von Bromoform im Wasser ist sehr gering, die von Diazoessigester in Bromoform sehr erheblich, in Wasser sehr klein. Es war also die Gefahr, daß die Reaktion in die wäßrige Phase auswich, nicht groß, allerdings aber nicht so ausgeschlossen, wie das bei den Amalgamen der Fall war. Der große Unterschied der Dichten ließ auch ein lebhaftes Rühren beider Schichten zu, ohne daß eine Emulsionierung eintrat, die Trennungsfläche blieb vollständig scharf. Da die Säure hier

nur katalytisch wirkte und ihre Konzentration also nicht änderte, waren die Verhältnisse auf der Säureseite völlig konstant.

Die Versuchsanordnung war der bei den Amalgamen angewandten nachgebildet. Die Geschwindigkeit der Reaktion wurde durch die entwickelte Stickstoffmenge gemessen, die in einer Gasbürette aufgefangen wurde. Die Apparatur ist in Fig. 2 gegeben, die ohne weiteres verständlich ist. Als Katalysatorsäure wurde Salpetersäure benutzt, infolge der Erfahrungen, die der eine von uns mit der Reaktion gemacht hatte. Die ganze Apparatur stand in einem Glaskalorimeter, der auf

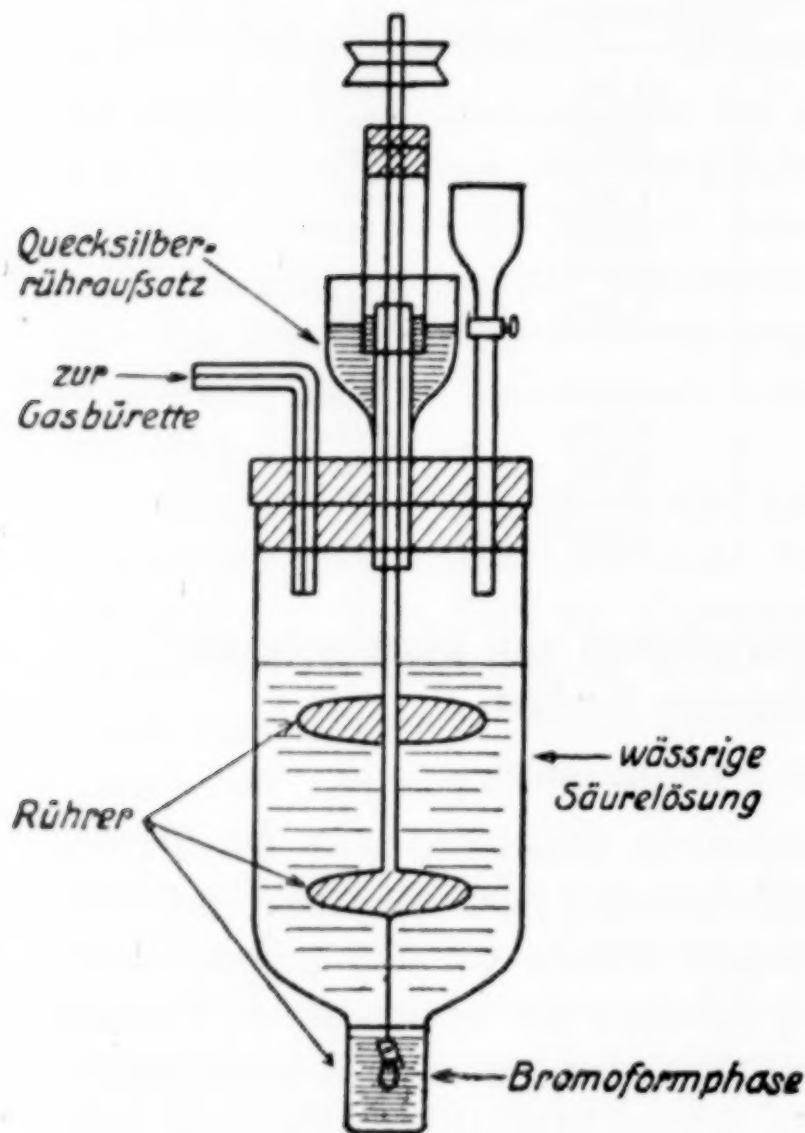


Fig. 2.

25° gehalten wurde. So war es möglich, bemerkenswerte Veränderungen der Bromoformphase während der Reaktion zu beobachten. Wenige Minuten nach Beginn der Zersetzung trat eine Opaleszenz in der bis dahin wasserklaren gelbgrünen Reaktionsflüssigkeit auf. Nach einiger Zeit war eine deutliche Trübung zu erkennen, wiederum einige Minuten später war die ganze Bromoformesterlösung fast vollkommen undurchsichtig geworden. Dieser Zustand dauerte ungefähr 1—2 Stunden, dann hellte sich die Flüssigkeit auf und wurde im weiteren Verlauf der Reaktion wieder

vollkommen klar. Mit der Erscheinung der beginnenden Trübung, für die sich keine ausreichende Erklärung finden ließ, ging fast immer eine Unregelmäßigkeit in der Gasentwicklung, also der Reaktionsgeschwindigkeit, Hand in Hand, die vielleicht ursächlich damit im Zusammenhang steht. Da es uns für den vorliegenden Fall nicht darauf ankam, den ersten Anfang der Reaktion zu verfolgen, so ließen wir stets ungefähr 10–15 cm³ Gas entwickeln, ehe wir mit der Messung begannen. Von diesem Punkte an verlief dann die Reaktion formal streng monomolekular, wie an zwei in Tabelle 11 als Beispiel gegebenen Versuchen zu sehen ist. Aus diesen Versuchen ist auch zu erkennen, daß noch bei recht erheblichen Konzentrationen des Esters in Bromoform dieselbe Gesetzmäßigkeit besteht, daß also die Verhältnisse hier die von vornherein zu erwartenden sind und also ganz anders liegen als bei den Amalgamen.

Die Ergebnisse mehrerer Versuchsreihen, die den Einfluß der Esterkonzentration, der Konzentration der Katalysatorsäure und der Rührgeschwindigkeit zeigen, sind kurz in Tabelle 12 zusammengestellt. Man erkennt, daß die Konzentration des Esters auf die Konstante keinen Einfluß ausübt, daß die H⁺-Ionenkonzentration des Katalysators im Gegensatz zu derselben Reaktion in homogener Phase die Geschwindigkeit nur sehr wenig beeinflusst, daß dagegen die Konstante der Rührgeschwindigkeit angenähert proportional ist. Zu erwähnen sei noch, daß die Reaktion in homogener wäßriger Lösung sehr viel schneller verläuft. Mit n/500-HNO₃ war die Geschwindigkeit des Vorganges schon so groß, daß er sich gerade noch messen ließ.

Tabelle 11.

Versuch 8. Katalysator n/10-HNO₃. 400 Touren pro Minute. 0,46 g Ester in 15 g Bromoform. $a = 84,6$.

t	$a - x$	$k \cdot 10^4$	t	$a - x$	$k \cdot 10^4$
15	81,8	21,6	70	72,3	22,2
25	80,1	21,8	95	68,0	22,7
35	78,3	22,0	465	28,6	23,3
50	75,7	22,2			

Versuch 10. Katalysator n/2-HNO₃. 300 Touren pro Minute. 0,95 g Ester in 15,0 g Bromoform. $a = 175,2$.

10	171,7	19,8	50	157,5	21,0
20	167,9	22,0	80	147,4	21,4
30	164,3	21,0	195	117,9	20,3
40	160,8	20,9			

Tabelle 12.

a) Einfluß der Esterkonzentration.

Katalysator $n/2\text{-HNO}_3$. Tourenzahl 400 pro Minute.0,46 g Ester in 15 g Bromoform. $K \cdot 10^4 = 29,8$.0,46 g „ „ 15 g „ „ $K \cdot 10^4 = 30,7$.0,83 g „ „ 15 g „ „ $K \cdot 10^4 = 30,5$.

b) Einfluß der Säurekonzentration.

0,46—0,48 g Ester in 15 g Bromoform. Tourenzahl 400 pro Minute.

 $n/2\text{-HNO}_3$ $K \cdot 10^4 = 29,8$ $n/2\text{-}$ „ „ „ $= 30,7$ $n/20\text{-}$ „ „ „ $= 22,8$ $n/20\text{-}$ „ „ „ $= 22,7$ $n/40\text{-}$ „ „ „ $= 22,7$ $n/100\text{-}$ „ „ „ $= 22,1$ $n/500\text{-}$ „ „ „ $= 20,8$

c) Einfluß der Rührgeschwindigkeit.

Katalysator $n/2\text{-HNO}_3$. 0,8 g Ester in 15 g Bromoform.Tourenzahl pro Minute 300 $K \cdot 10^4 = 20,9$ „ „ „ 400 „ „ $= 30,5$

Versuche mit anderem Gefäß.

Tourenzahl pro Minute 200 $K \cdot 10^4 = 45,9$ „ „ „ 220 „ „ $= 50,8$ **Zusammenfassung.**

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Untersuchungen sind:

1. Für alle untersuchten Amalgame (Al, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs) wurde ein einheitlicher Typus der Zersetzungsreaktion festgestellt.

2. Die Lösungsgeschwindigkeit ist in großen Zügen parallel dem Potential.

3. Der Einfluß der Überspannung auf Zersetzungsgeschwindigkeit und Potential wurde untersucht und gefunden, daß, je edler das Metall ist, dieser Einfluß desto deutlicher in Erscheinung tritt.

4. Läßt man den H_2 an platinisiertem Pt sich entwickeln, so entspricht die Abhängigkeit des Potentials von der Konzentration den Gesetzen der Konzentrationsketten. Entweicht der H_2 am Amalgam, bzw. unplatinisiertem Pt, so sind die Potentialdifferenzen für die verschieden konzentrierten Amalgame wesentlich höher.

5. Es wurde gefunden, daß der Einfluß der Rührgeschwindigkeit und H^+ -Ionenkonzentration auf den geradlinigen Teil der Zersetzungs-kurve viel bedeutender ist, als auf den sogenannten „konzentrations-proportionalen Teil“.

6. Der Einfluß des Amalgamvolumens auf das konzentrations-proportionale Reaktionsstück ist bedeutender als auf das lineare.

7. Die K -Werte verändern sich proportional der Oberfläche des Amalgams.

8. Die Geschwindigkeit der Zersetzung des Diazoessigesters in Bromoform gegen eine wäßrige Säurelösung verläuft im Gegensatz zu der Amalgamzersetzung auch bei größeren Konzentrationen proportional der Konzentration.

9. Die Konzentration des Katalysators übt einen sehr geringen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante aus.

10. Die Konstante ist der Rührgeschwindigkeit angenähert proportional.

Frankfurt a. M., *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1928.

Die Veränderung der Capillaritätskonstante des Quecksilbers durch Zusatz kleiner Mengen Alkali- und Erdalkalimetall.

Von FRANZ Oppenheimer.

Auf Veranlassung von Professor W. FRAENKEL wird in der folgenden Arbeit die Veränderung, die die Oberflächenspannung des Quecksilbers durch Zusatz von sehr geringen Mengen Natrium-, Lithium- und Calciummetall erfährt, untersucht. FRAENKEL und seine Mitarbeiter¹⁾ haben in einigen zum Teil ebenfalls in diesem Heft erschienenen Arbeiten gefunden, daß die Auflösungsgeschwindigkeit von Amalgamen unedler Metalle in Säuren einen merkwürdigen Verlauf zeigt, indem auf ein Stück konstanten geradlinigen Reaktionsverlaufs im letzten Teil die Zersetzung dann einem Gesetz gehorcht, das formal der monomolekularen Reaktion gleich ist. Um diese Erscheinung des hauptsächlich geradlinigen Verlaufes der Auflösungsgeschwindigkeit erklären zu können, war es notwendig, die Veränderung der Oberflächenspannung, die diese verdünnten Amalgame gegenüber dem reinen Quecksilber zeigen, wenigstens in ihrer Richtung aufzuklären.

Besonders die Deutung der beobachteten Unabhängigkeit der Geschwindigkeit von der Konzentration der Amalgame machte Schwierigkeit. Die Annahme, es möchte durch den Gehalt des Quecksilbers an kleinen Mengen unedler Metalle die Oberflächenspannung des Quecksilbers vermindert werden, wodurch eine Konzentrationsanreicherung der gelösten Metalle an der Oberfläche bewirkt würde, stand die Beobachtung von SCHMIDT²⁾ entgegen, daß die Oberflächenspannung von Quecksilber durch Natrium und anderer unedler Metalle zwar erniedrigt, durch Lithium dagegen erhöht wird, während die Messungen von FRAENKEL und seinen Mitarbeitern auch bei Lithium-Amalgam die gleiche Erscheinung wie bei den

¹⁾ W. FRAENKEL und H. HEINZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **133** (1924), 153; W. FRAENKEL und E. WENGEL, Dissertation Frankfurt 1927.

²⁾ SCHMIDT, Dissertation Freiburg 1911.

anderen untersuchten Amalgamen ergeben hatten. Da die Möglichkeit bestand, daß bei diesen recht schwierigen Messungen ein Fehler unterlaufen sein könnte, wurde eine Nachprüfung des Sachverhaltes vorgenommen.

Da es sich nur um relative Messungen handelt, konnte auf den Aufbau einer schwierigen Apparatur verzichtet werden, zumal auch die komplizierteren Verfahren wie die Methode der Capillarwellen oder des maximalen Druckes in Capillaren den optimalen Fehler nicht wesentlich herunterdrücken können. Es wird die einfache Methode der Steighöhenbestimmung, die für Relativmessungen ganz geeignet ist, und mit der auch im hiesigen Institut im schwierigen Gebiet der geschmolzenen Salze¹⁾ Messungen vorgenommen worden sind, angewandt. Das Capillargefäß wurde aus hellem absolut durchsichtigen Quarz von der Firma Heraeus, Hanau, hergestellt und zwar wurde es deshalb aus Quarz gewählt, weil bei Quarz erster Qualität sich die Lumina der Röhren im Gegensatz zu Glas absolut exakt herstellen lassen. Dann ist auch die Reinigung der Quarzcapillare mit mäßig starker Flußsäure sehr leicht durchzuführen, und völlige Fettfreiheit der Röhre ist notwendig, sonst bleiben Spuren des Amalgams überall hängen. Das Capillargefäß erfüllt die beiden für eine genaue Oberflächenspannungsmessung erforderlichen Bedingungen, die Oberfläche des Quecksilbers in der Capillare läßt sich leicht durch einfaches Drehen des Gefäßes erneuern, und das Gefäß kann mit Hilfe einer Hochvakuumpumpe völlig evakuiert werden. Das Gefäß ist so eingerichtet, daß mit Hilfe einer an das weitere Rohr angeblasenen Kugel die Menge des zu untersuchenden Amalgams immer konstant gehalten werden kann. Schwieriger gestaltete sich die Darstellung der Amalgame trotz der Erfahrungen, die die Mitarbeiter von FRAENKEL gesammelt haben, denn hier stört schon ein sehr kleiner Oxydgehalt, da die Amalgame dann schmieren und eine Ablesung unmöglich ist. Die Auflösung der Metalle in Quecksilber läßt sich beim Lithium nicht mit Erfolg vornehmen und auch das durch Auflösen des Natriums im Quecksilber erhaltene Amalgam läßt sich nicht leicht oxydfrei herstellen, und es ist auch schwierig, die gewünschte Konzentration zu erhalten. Aus diesen Gründen werden die Amalgame durch Elektrolyse der Salzlösungen dargestellt und zwar, um eine Emulgierung von Wassertropfchen im Kathodenquecksilber von vornherein weitgehend zu vermeiden,

¹⁾ R. LORENZ und H. ADLER, Dissertation Frankfurt 1926.

werden zähflüssige Salzpasten elektrolysiert und das Quecksilber noch durch schwach angefeuchtete Filtrierpapierscheiben gegen eine Vermischung mit der Salzpaste geschützt. Das so erhaltene Amalgam wird durch einen Glasfiltriertiegel und durch Leder hindurch filtriert. Trotzdem sind in dem Quecksilber feinste Wassertropfen enthalten, so daß die klare Quecksilberoberfläche sich in wenigen Minuten trübt, und im Capillargefäß einwandfrei reproduzierbare Werte nicht zu erhalten sind. Zu brauchbaren Amalgamen kommt man erst, wenn man durch Filtrieren in ein erhitztes Vakuumgefäß hinein das Quecksilber von den letzten Spuren Wasser befreit und dann das hierdurch gebildete Oxyd durch wiederholtes Filtrieren entfernt. Nach dieser Methode hergestelltes Amalgam ist von reinem Quecksilber äußerlich nicht mehr zu unterscheiden und seine Untersuchung im evakuierten Capillargefäß sehr gut möglich. Die Ablesung der Steighöhen wird mit einem Kathetometer vorgenommen, und der Prozentgehalt des Amalgams volumetrisch bestimmt.

Trotzdem es sich nur um Relativbestimmungen handelt, sind die Lumina des Capillargefäßes bestimmt worden, und um die Meßmethode zu kontrollieren, ist mit diesen Werten die Oberflächenspannung des Quecksilbers zu 437 dyn/cm^1) gefunden worden. Der Durchmesser der Capillare wurde mit dem Objektmikrometer festgelegt und mit Hilfe von eingedicktem Nelkenöl konnte man sich auch, mit dem Mikroskop von der Gleichmäßigkeit der Capillare überzeugen. Der Radius der weiten Röhre wird durch Ablesen der Höhe einer eingewogenen Quecksilbermenge bei völlig gefüllter Capillare bestimmt.

Berechnet wird nach der Formel:

$$p = \frac{1}{2} s (h_1 - h_2) \left(\frac{r_2 \cdot r_1}{r_2 - r_1} \right) \cdot g \text{ dyn/cm},$$

worin h_1 und h_2 den Stand der Flüssigkeit in der weiten Röhre und in der Capillare bedeuten. r_2 und r_1 sind die Radien dieser Röhren, in unserem Falle $r_1 = 0,575 \text{ mm}$; $r_2 = 11,75 \text{ mm}$. Für s , das spez. Gewicht der Lösung, kann ohne Bedenken die Dichte des Quecksilbers eingesetzt werden, da diese Ungenauigkeit neben den Fehlerquellen der Messung nicht ins Gewicht fällt. Das Kathetometer erlaubt nur eine Meßgenauigkeit bis auf $\frac{1}{10}$ — $\frac{2}{10} \text{ mm}$, das bedeutet bei einer Steighöhe von 10 mm schon einen Fehler von 1 — 2% .

¹⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN gibt die Oberflächenspannung des Quecksilbers bei den gleichen Bedingungen mit $435,6 \text{ dyn/cm}$ an (STÖCKLE, Krümmung im Tropfenscheitel).

Bestimmung der Oberflächenspannung von Quecksilber
im Vakuum.

Angewandte Menge 48 g. Steighöhe 10,9 mm. Temperatur 20°. Oberflächenspannung 437 dyn/cm. Bei allen Versuchen mit Amalgam wird die gleiche Menge Substanz angewandt.

Bestimmung der Capillaritätskonstante von Na-, Li-, Ca-Amalgam.

Prozentgehalt	Oberflächenspannung
Na 0,025	399 dyn/cm
0,019	404
0,021	402
Li 0,0071	387 dyn/cm
0,0069	389
0,0058	391
Ca 0,046	415 dyn/cm
0,038	419
0,021	426

Es sind nur die letzten Versuche mitgeteilt, wo mit größerer Übung und Erfahrung sicher reines Amalgam zur Messung kam.

Dann ist noch zur Ergänzung einer Versuchsserie, die L. CAHN auf Anregung von W. FRAENKEL unternommen hat und die gleichfalls in diesem Heft mitgeteilt wird, die Oberflächenspannung von Bromoform und einer Lösung von Diazoessigester in Bromoform bestimmt worden; es hatte sich bei diesen Versuchen ergeben, daß die Auflösungsgeschwindigkeit in diesem System bei den recht erheblichen Konzentrationen von Diazoessigester in Bromoform bei den angewandten Versuchsbedingungen der Konzentration des Esters proportional ist.

Bromoform

Temperatur 20°. Dichte 2,8899. Oberflächenspannung 51 dyn/cm.
0,48 g Diazoessigester Dichte 2,48 Oberflächenspannung 53 dyn/cm
gelöst in 15 g Bromoform

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen:

1. Daß die Oberflächenspannung von Quecksilber durch Auflösen von Natrium, Lithium und Calcium erniedrigt wird.
2. Daß die Oberflächenspannung von Bromoform durch Lösen von Diazoessigester erhöht wird.
3. Aus diesen Ergebnissen kann qualitativ geschlossen werden, daß die Oberflächenspannung mit der Kinetik der Auflösungsreaktion im Zusammenhang steht.

Frankfurt a. M., Institut für Physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 6. Februar 1928.

Beiträge zur Kenntnis der aktiven Kieselsäuren (Silicagel).

Von E. BERL und H. BURKHARDT.

Mit 3 Kurvenblättern im Text.

Wie bei der aktiven Kohle das Interesse der Industrie befruchtend auf die Herstellungstechnik gewirkt hat, so hat auch die Darstellung der aktiven Kieselsäuren seit ihrer Einführung in die Technik als Adsorptions- und Entfärbungsmittel wesentliche Verbesserung erfahren. Die Aufhellung und Entfärbung von Mineralöl mittels natürlicher Bleicherden ist lange bekannt. Es ist daher begreiflich, daß verschiedentlich versucht worden ist, sie künstlich durch Aufschluß von Silikatgesteinen herzustellen (D.R.P. 305452, KOHLENDORFER), ihre Entfärbungskraft durch Aufbereitung mit flüchtigen Säuren zu erhöhen (D.R.P. 304076, 305896, KERN; D.R.P. 339919, Pfirsinger Mineralwerke) und verbrauchte Bleicherde zu regenerieren, indem sie mit Alkalilösung behandelt wird (D.R.P. 344499, Müller). Erhebliche Erfolge hat man mit den synthetisch dargestellten, reinen amorphen Kieselsäuren zu erzielen vermocht. PATRICK und seinen Mitarbeitern ist es als ersten gelungen, amorphe Kieselsäure, Silicagel, technisch-wirtschaftlich herzustellen und die Adsorptionsbedingungen näher festzulegen. Diese in Amerika gut entwickelte Industrie baut sich auf die unter R. ZSIGMONDY in Göttingen 1914 bearbeitete Dissertation von PATRICK auf. Auch die deutsche Industrie hat schon auf dem Gebiete der Silicagelerzeugung gute Erfolge erzielt.¹⁾

Der größte Teil der technisch erzeugten Silicagelmengen wird durch Zersetzung von Natronwasserglas mit Salz- oder Schwefelsäure oder mit Metallsalzlösungen hergestellt. Auch durch Hydrolyse von SiCl_4 , SiF_4 und SiH_4 können amorphe Kieselsäuren hergestellt werden. Dem Auswaschen des gelatinierten Gels muß besondere Sorgfalt gewidmet werden, da die letzten Anteile des Elek-

¹⁾ RUFF und MAUTNER, *Z. ang. Chem.* **40** (1927), 428 beschreiben in einer Arbeit über die aktiven Formen der Kieselsäure und deren Adsorptionsvermögen eingehend die in der Technik angewandten Methoden der Silicagelerzeugung.

trolyten schwer zu entfernen sind. Es wird meist durch Dialyse durchgeführt. Da zur Erlangung eines guten Gels ein sehr hoher Wassergehalt bei der Fällung erforderlich ist, ist infolge des langsamen Fortschreitens der Wasserabgabe bei der Erhitzung im Vakuum ein großer Aufwand von Brennmaterial nötig. Auch muß die Entwässerung sehr vorsichtig geleitet werden, da bei zu raschem Erhitzen die kapillare Struktur der Gele zersprengt wird. Der Prozeß der Wasserabgabe und -aufnahme ist besonders von VAN BEMMELEN¹⁾, später von ZSIGMONDY und seinen Schülern²⁾ eingehend studiert worden. Seiner Bedeutung für die Herstellung des technischen Gels wegen sei er kurz skizziert. Die Eigenschaften des Gels ändern sich rasch mit seinem Wassergehalt. Bei 30—40 Mol H_2O pro Mol SiO_2 läßt das Gel sich schneiden, bei 20 Mol wird es weißlich steif, bei 10 Mol bröcklig und bei 6 Mol läßt es sich schon zu einem anscheinend trockenen Pulver zerreiben (etwa 60% Wassergehalt). Bei etwa 1,7 Mol (etwa 30% Wassergehalt) wird das Volumen der Masse, das bis dahin stark abgenommen hat, konstant und ändert sich auch beim weiteren Entwässern nicht mehr. Doch tritt jetzt eine auffallende Erscheinung ein. Das Gel trübt sich, und wird kreideweiß, um sich wieder völlig zu klären, wenn der Wassergehalt unter 1 Mol (etwa 20%) gesunken ist. Diese Erscheinung, die optisch durch die verschiedenen Brechungskoeffizienten der Kieselsäure-Wasser-Luftmischung zu erklären ist, deutet keineswegs auf die Bildung von Hydraten hin. Wie der gesamte Vorgang der Entwässerung des Kieselsäuregels, läßt sie sich aus der Kapillaritätslehre erklären. Dies geht auch aus dem Verhalten des entwässerten Gels bei der Wasseraufnahme hervor, wobei der Entwässerungsvorgang sich nur zum kleinsten Teil als reversibel erweist und zwar unterhalb des Klärungspunktes, oberhalb des Umschlagpunktes jedoch völlig irreversibel ist.

Die Elberfelder Farbenfabriken wollen nach dem englischen Patent 205081 die unwirtschaftliche Trocknung des Gels durch Erwärmung vermeiden und setzen zu diesem Zweck das ausgewaschene gefällte Gel eine Stunde lang einem Druck von 350 Atm. aus. Erst nachdem auf diese Weise der allergrößte Teil des Wassers entfernt ist, erfolgt die Resttrocknung im Vakuum. Nach Angabe der Patentschrift soll eine Schädigung der adsorptiven Eigenschaften nicht erfolgen. Nach eigenen, später beschriebenen, Versuchen wirkt

¹⁾ VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* 18 (1898), 98; 59 (1908).

²⁾ ZSIGMONDY, *Z. anorg. Chem.* 71 (1911), 356; 75 (1911) 189.

jedoch die Pressung des Gels zur Entfernung des Wassers auf die Adsorptionsfähigkeit schädlich.

Für die Reaktivierung des Gels, das nach oftmaligem Gebrauch bei der technischen Ölraffination bzw. Benzolwäsche auf höhere Temperaturen erhitzt werden muß, um die letzten organischen Reste zu entfernen, ist das Verhalten des Kieselsäuregels beim Erhitzen von Bedeutung. Die Arbeiten von VAN BEMMELEN¹⁾, BERL und URBAN²⁾ und BERL und PFANNMÜLLER³⁾ zeigen, daß durch Erhitzen der amorphen Kieselsäure starke Veränderungen bewirkt werden. Je höher die Kieselsäuregele erhitzt werden, um so mehr verlieren sie die Fähigkeit der Wasseraufnahme. Sie nähern sich in ihrem ganzen Verhalten immer mehr der Quarzkieselsäure. KYROPOULOS⁴⁾ stellte durch die Röntgeninterferenzen nach der Methode von DEBYE und SCHERRER fest, daß das Gel amorph-isotrop ist, nach zwei-stündigem Erhitzen auf 1300° C aber eine teilweise Umordnung in das Gitter des Crystobalits erfahren hatte. Es ist also ein starkes Glühen unbedingt zu vermeiden, da durch die Umlagerung die Porenstruktur der Silicagele schwer geschädigt wird und damit die Adsorptionsfähigkeit verloren geht. Auch schwaches Glühen ist bei Anwesenheit von Salzen zu vermeiden, da die Umordnung in die kristalline Form durch Salze schon bei tieferen Temperaturen sehr beschleunigt wird. Es ist also ein sorgfältiges Auswaschen des Gels vor dem Trocknen für die Reaktivierungsmöglichkeit desselben von großer Bedeutung.

Über die Frage, ob aktive Kieselsäure bei der Adsorption von Lösungsmitteldämpfen oder bei der Ölraffination fein pulverisiert oder in Körnern von 1—3 mm ihre beste Wirkung erzielt, gehen die Meinungen auseinander. Nach PATRICK⁵⁾ soll Silicagel in Pulver zur Anwendung kommen. Diese Maßnahme erhöht das Adsorptionsvermögen, erschwert jedoch den kontinuierlichen Betrieb bei der Raffination, da die Öl-Gelmasse durch ein Filter getrieben und das Gel von der Filtertrommel abgeschabt werden muß. Die Firma F. Herrmann G. m. b. H., Köln-Bayenthal, verwendet ein von der Elektro-Osmose A.-G., hergestelltes Gel, das in Körnern von 1—2 mm zur Ölraffination in einer geeigneten einfachen Apparatur

¹⁾ VAN BEMMELEN, *Z. anorg. Chem.* **13** (1897), 289, 350.

²⁾ BERL und URBAN, *Z. ang. Chem.* **36** (1923), 57.

³⁾ BERL und PFANNMÜLLER, *Kolloidzeitschr.* **35** (1924), 166.

⁴⁾ KYROPOULOS, *Chem. Zentralblatt II* (1917), 450.

⁵⁾ PATRICK, *Chem. Ztg.* **48** (1924), 499.

einen kontinuierlichen Betrieb gestattet. KÖTSCHAU¹⁾ hat durch Laboratoriumsversuche bei der Konstruktion dieser Anlage festgestellt, daß bei geeignetem Material die Korngröße nur eine untergeordnete Rolle spielt, während Gele mit niedrigem Schüttgewicht, also lockerem Gefüge, zur Ölraffination am besten geeignet sind. Die Elektro-Osmose A.-G. stellt auch auf elektroosmotischem Wege ein Gel von besonderer Reinheit her, das unter dem Namen Osmosil in der Therapie angewandt wird (D.R.P. 283886).

Wie bei der Kohle besteht auch bei der Kieselsäure das Bestreben, immer besseres und damit wertvolleres Material zu erhalten. Die Vergrößerung des Porenraumes wurde auf die verschiedensten Arten versucht. HOLMES und ANDERSON²⁾ erreichten dies, indem sie an Stelle von HCl zum Ausfällen des Gels Metallsalze, wie Eisenchlorid nahmen und nach dem Auswaschen des gebildeten Eisenoxydhydrates ein viel poröseres und adsorptionsfähigeres Gel erhielten. HOLMES, SULLIVAN und METCALF³⁾ vervollkommneten diese Art der Darstellung noch durch eine nachfolgende Behandlung mit heißer Säure und Wasserdampf.

Die technische und wissenschaftliche Bedeutung der aktiven Kieselsäure liegt hauptsächlich auf folgenden Gebieten:

1. Adsorption und Trennung von Gasen und Dämpfen aus Gasmischen (Schwefeldioxyd, Stickstoffperoxyd, Kohlenwasserstoffe, Trocknung von Gasen und Hochofengebläsewind, Wiedergewinnung von Lösungsmitteldämpfen).

2. Raffination von wasserunlöslichen Stoffen wie z. B. von Petroleum und Fetten.

3. Katalytische Wirkungen (als Katalysator oder Katalysatorträger).

Eine scharfe Trennung der Verwendungsgebiete von aktiver Kohle und Kieselsäure ist nicht festzulegen. Bei der Benzingewinnung aus Erdgas, Benzolgewinnung aus Leucht- und Koksofengas und in der Erdölraffinerie werden sowohl aktive Kohle als auch aktive Kieselsäure angewandt.⁴⁾ Die Adsorption von Stickoxyden und die Wasserdampfadsorption bei Trocknung von Luft und Gasen kann nur mit aktiver Kieselsäure durchgeführt werden.

¹⁾ KÖTSCHAU, *Chem. Ztg.* 48 (1924), 497, 518, 731.

²⁾ HOLMES und ANDERSON, *Ind. eng. Chem.* 17 (1925), 280.

³⁾ HOLMES, SULLIVAN und METCALF, *Ind. eng. Chem.* 18 (1926), 386.

⁴⁾ *Erdöl und Teer* (1925), H. 1, 8, 13.

In den meisten Fällen wird aktive Kieselsäure nach Angaben von PATRICK¹⁾ dargestellt. Angewandt wird eine 10%ige HCl und eine Wasserglaslösung, von der 26 cm³ von 10 cm³ der HCl neutralisiert werden. Die Neutralisation tritt gemäß der Gleichung



ein, wobei die Kieselsäure als kolloidales Gel ausfällt.

Die Oberflächenausbildung und die Aktivität der gebrauchsfähigen aktiven Kieselsäure sind von einer Anzahl Faktoren abhängig, die in vorliegender Arbeit festgestellt wurden.

Als maßgebende Faktoren kommen in Frage: die Koagulationsgeschwindigkeit bei der Ausfällung, der Wassergehalt des Gels beim Koagulieren, der Gehalt des Gels an auswaschbaren Elektrolyten, die Entwässerung und Trocknung des Gels.

a) Darstellung verschiedener Gele.

Gel 1. Zunächst wurde ein Gel nach PATRICK hergestellt, indem 10%ige HCl mit der Hälfte der zum Koagulieren notwendigen Menge Na₂SiO₃-Lösung versetzt wurde. Im Dialysator wurde unter ständigem mechanischen Rühren eine ganz langsam eintretende Koagulation herbeigeführt. Nach einigen Tagen war die Koagulation so weit fortgeschritten, daß die ganze Masse steif wurde und ein sehr wasserreiches Gel resultierte. Durch weitere Dialyse wird das Gel chloridfrei gewaschen.

Gel 2a. In 150 cm³ der HCl wurden 15 g NaCl gelöst und unter Umrühren 390 cm³ Na₂SiO₃-Lösung eingetragen. Die ganze Masse erstarrte unter Temperaturanstieg von 17° auf 22° C. Das Gel wird ebenfalls durch Dialyse chloridfrei gemacht.

Gel 2b. Analog hergestellt wie 2a, nur wird hier die HCl in die Na₂SiO₃-Lösung eingerührt. Die Koagulation tritt teilweise vor der Neutralisation ein. Das Gel ist kompakter und nicht durch die ganze Masse homogen. Die Temperatur erhöht sich auch hier von 18° auf 23° C.

Um den Einfluß der Erwärmung, die auf Neutralisation zurückzuführen ist, bei der Gelbildung auszuschalten, wird bei

Gel 3 so verfahren, daß beide Lösungen zunächst durch Kältemischung auf - 3° C abgekühlt werden. Es tritt auch hier bei der Vermischung eine Temperaturerhöhung von 6° C ein.

¹⁾ PATRICK, Diss. Göttingen 1914; *Journ. amer. chem. Soc.* **42** (1920), 946.

b) Trocknung der Gele.

Nachdem durch Dialyse die Gele von Elektrolyten gereinigt waren, wurden sie vom Wasser befreit. Die Angaben von KÖTSCHAU¹⁾ waren dabei zugrunde gelegt worden. Nachdem durch ein Filtertuch das ablaufende Wasser entfernt war, wurden die Gele im elektrisch geheizten Trockenschrank bei 110° C vorgetrocknet und dann im Vakuum bei 200° C weiter getrocknet, bis Gewichtskonstanz eingetreten war.

Gel	Wassergehalt bei 110° C getrocknet in Proz.	Wassergehalt bei 200° C getrocknet in Proz.
1	19,44	8,15
2a	10,13	4,72
2b	16,62	7,35
3	15,78	4,37

Bei der Wertbeurteilung aktiver Stoffe ist es von ganz besonderer Wichtigkeit, das Maß ihrer Adsorptionsfähigkeit zu kennen. Da eine direkte Messung der Adsorptionskräfte nicht möglich ist, wurden die Adsorptionswärme, die Adsorption von Farbstoffen bzw. anderer gelöster Stoffe und die Adsorptionsisothermen bestimmt.

c) Ermittlung der Benetzungswärme.

Die Bestimmungsmethode, der die Ermittlung der Adsorptionswärme zugrunde liegt, wurde von BERL und ANDRESS²⁾ ausgearbeitet. Man mißt die Temperaturerhöhung, die auftritt, wenn man 1,5 g aktive Substanz mit 10 cm³ Benzol oder Wasser vermischt. Die vergleichenden Messungen bedürfen einer ganz einfachen Apparatur, während absolute Messungen mit einem geeigneten Flüssigkeitscalorimeter durchgeführt werden müssen. Beide Apparaturen sind an den zitierten Stellen eingehend beschrieben.

Die verschiedenen Wassergehalte bei gleicher Behandlung (vgl. oben und S. 118) deuten auf verschiedene Eigenschaften der Gele hin. Die Aktivität wurde auch hier durch Bestimmung der integralen Benetzungswärme festgestellt.

Es ergibt sich für:

¹⁾ KÖTSCHAU, *Chem. Ztg.* 48 (1924), 497, 518, 731.

²⁾ BERL und ANDRESS, *Z. angew. Chem.* 35 (1922), 724; *Z. phys. Chem.* 122 (1926), 81.

Gel	$\Delta t_{\text{Benzol}} = \text{cal}$		$\Delta t_{\text{Wasser}} = \text{cal}$	
1	3,1	12,62	3,1	31
2a	2,1	8,55	1,9	19
2b	3,9	15,87	3,2	32
3	2,6	10,58	1,8	18

Aus diesen Ergebnissen ist ersichtlich, daß der Wassergehalt nach der Trocknung von der Aktivität abhängig ist, da das Gel um so mehr Wasser festzuhalten vermag, je höher sein Adsorptionsvermögen hierfür ist.

d) Adsorptionserscheinungen an aktiver Kieselsäure.

Die in der Arbeit von BERL und WACHENDORFF¹⁾ über „Adsorptionsversuche mit Lösungen“ angestellten Untersuchungen über den Einfluß des Lösungsmittels wurden auf Silicagel erweitert.

Es wurden Kristallviolettlösungen mit verschiedenen Lösungsmitteln hergestellt und einerseits mit aktiver Kieselsäure geschüttelt, um den Farbstoff zu adsorbieren, andererseits die Farbstofflösung durch ein poröses Glasfilter von Schott & Genossen, Jena, 3 G, 3/sieben filtriert. Dabei wurden folgende Beobachtungen gemacht:

Lösungsmittel	Adsorption an Silicagel	Filtration
Tetralin	gut adsorbiert	Farbstoff bleibt auf dem Filter
Alkohol	nicht „	Farbstoff geht durchs Filter
m-Kresol	schwach „	Wenig Farbstoff bleibt auf dem Filter
Heptylalkohol . . .	„ „	Wenig Farbstoff bleibt auf dem Filter
Amylalkohol. . . .	„ „	Wenig Farbstoff bleibt auf dem Filter
Tetralin und Spuren v. Methylalkohol	schlecht „	Farbstoff geht fast ganz durchs Filter
Wasser	nicht „	Farbstoff geht ganz durch das Filter

Wird der Tetralinfarbstofflösung, die einen stark hydrophoben Charakter besitzt und aus welcher mit Kieselsäuregel eine gute Adsorption des Farbstoffes erzielt wird, eine geringe Menge Methyl- oder Äthylalkohol mit hydrophilen Eigenschaften zugesetzt, so ändern sich die Verhältnisse. Die aktive Kieselsäure adsorbiert fast keinen Farbstoff mehr und das Glasfilter hält den Farbstoff nur noch in Spuren zurück. Da diese Beobachtungen eine Parallele zwischen der Adsorption an Silicagel und der Zurückhaltung des Farbstoffes durch das Glasfilter erkennen lassen, ist anzunehmen, daß es sich hier nicht um eine Filterwirkung im eigentlichen Sinne handelt, sondern um eine Ad-

¹⁾ BERL und WACHENDORFF, *Kolloid-Z.*, ZSIGMONDY-Festschrift Bd. 36, S. 37.

sorption des Farbstoffes an der großen Oberfläche der porösen Glasmasse. Würde es eine Filtration des Farbstoffes sein, d. h. würden die Micellen größer sein als die Filterporen, dann müßte man eine unbegrenzte Menge Farblösung durch Filtration vom Farbstoff befreien können. Der Versuch zeigt aber, daß die Filtermasse mit Farbstoff gesättigt werden kann und nach eingetretener Beladung die Filterwirkung aufhört. Bei einem Glasfilter mit größeren Poren trat keine Adsorption des Farbstoffes ein. Die Adsorption ist demnach auch von der Porengröße des Adsorptionsmittels abhängig.

Um bei den quantitativen Adsorptionsbestimmungen die Farbstoffmengen feststellen zu können, mußte das beladene Kieselsäuregel von der Lösung getrennt werden. Es wurde festgestellt, daß Tetralin-farbstofflösung ohne Verlust an Farbstoff durch ein Pergamentfilter filtriert werden kann.

Zum Adsorptionsversuch wurden jeweils 40 cm³ einer Lösung angewandt, die 0,4 g Kristallviolett auf 1000 cm³ reinem Tetralin enthielten. Die Gele wurden zerkleinert und durch ein 900-Maschen-sieb geschlagen. Zur Adsorption wurden 0,05 g angewandt. Der verbleibende Farbstoff wurde colorimetrisch bestimmt und daraus die adsorbierte Menge berechnet.

Die Adsorptionsversuche zeigten nach einer Schüttelzeit von 15 Minuten für 1 g Gel:

Gel:	1	2a	2b	3	PATRICK, technisch
Adsorbierter Farbstoff	166	299	300	299	283 mg

Durch Zusatz von 0,1 cm³ Methylalkohol auf 40 cm³ Farbstofflösung gehen diese Werte bedeutend zurück, da zunächst der Methylalkohol vom Gel adsorbiert wird und dessen Oberfläche besetzt. Die Messungen ergeben für 1 g Gel:

Gel:	1	2a	2b	3
Adsorbierter Farbstoff . .	24	40	40	36 mg

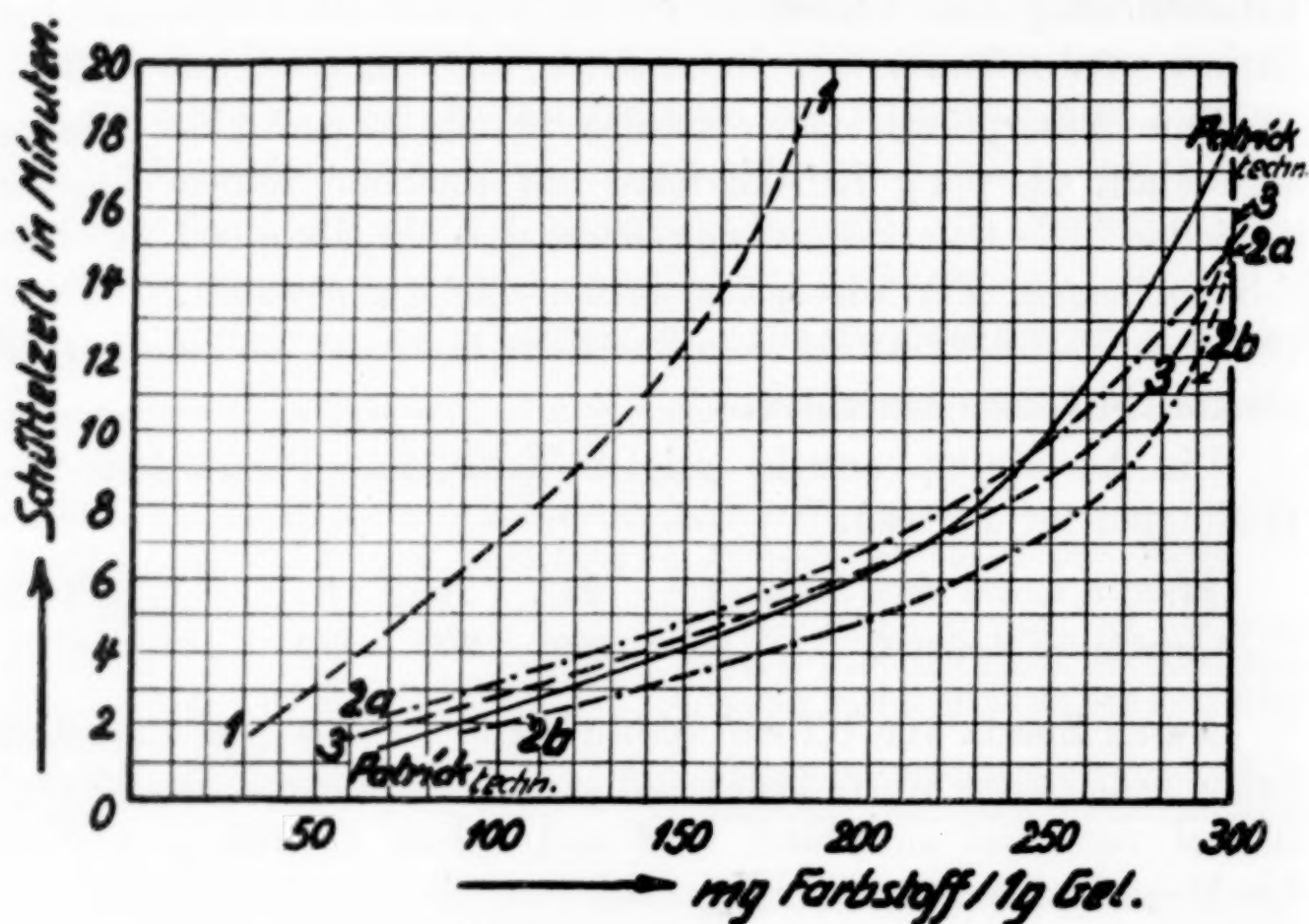
Nach Angaben von MECKLENBURG¹⁾ wurden Adsorptionskurven der Gele aufgenommen. Da das feingepulverte angefärbte Gel die Entfärbung der Tetralinlösung nicht erkennen läßt, wurde die Methode abgeändert. Bei gleichbleibender Behandlung wurde nach verschiedenen Schüttelzeiten filtriert und der Farbstoffgehalt colorimetrisch bestimmt.

¹⁾ MECKLENBURG, ZSIGMONDY-Festschrift, *Kolloid-Z.* 136.

Gel 1. Schüttelzeit in Min.:	2	3	5	7	9	11	13	15
1 g Gel adsorbiert mg:	34	48	77	99	118	138	153	166
Gel 2a: Schüttelzeit in Min.:	2	3	5	7	9	11	13	15
1 g Gel adsorbiert mg:	59	90	146	205	237	263	281	299
Gel 2b: Schüttelzeit in Min.:	2	3	5	7	9	11	13	15
1 g Gel adsorbiert mg:	93	130	195	240	271	284	293	300
Gel 3: Schüttelzeit in Min.:	2	3	5	7	9	11	13	15
1 g Gel adsorbiert mg:	68	99	161	212	256	277	289	299
PATRIK, technisch. Schüttel-								
zeit in Min.:	2	3	5	7	9	11	13	15
1 g adsorbiert mg:	80	111	173	213	240	256	272	283

Zum Vergleich wurde ein nach PATRICK hergestelltes technisches Gel untersucht.

Man ersieht aus dem Kurvenblatt 1, daß die Gele 2a, 2b und 3 in ihrer Wirkung bei der Adsorption von gelösten Stoffen aus dem



Kurvenblatt 1.

mg Farbstoff in 1 g Gel.

Lösungsmittel ganz ähnlich sind, obwohl die festgestellten integralen Benetzungswärmen stark differieren. Gel 1, das nach den Angaben von PATRICK hergestellt wurde, bleibt sehr stark hinter den anderen zurück, obwohl das technisch hergestellte Gel nach PATRICK fast dieselben Werte wie 2a, 2b und 3 aufweist. Dies ist, wie später noch bewiesen wird, auf die Art der Fällung und der Entwässerung zurückzuführen.

e) Wasserdampfisothermen an Silicagel.

Um analog wie bei Prüfung der aktiven Kohlen zum Vergleich neben die Adsorptionswirkung aus Lösungen die von Dämpfen stellen zu können, wurden die Wasserdampfisothermen, die für Kieselsäure als hydrophiles Medium besonders charakteristisch sind, bestimmt. Hierzu wurde das HABER-LÖWE'sche Gasinterferometer herangezogen.

Zur Aufnahme des Silicagels diene ein U-Rohr. Sein weiter Schenkel von 3 cm Durchmesser enthielt die Hauptmenge des Gels und eine kugelförmige Erweiterung erleichterte die gehörige Durchmischung des Gels, wenn es mit Wasser beladen wurde. Der Verwendung eines einzigen Adsorptionsgefäßes stehen die Bedenken entgegen, daß während des Versuches die adsorbierte Menge im U-Rohr sich ändere, was zu falschen Werten der Adsorptionsdrucke führen müsse. Wenn trotzdem mit nur einem Gefäß gearbeitet wurde, so geschah es mit der Begründung, daß selbst bei größeren Verlusten an adsorbiertem Stoff keine Änderung der Beladung des Gasstromes eintritt, weil nur der Schenkel des Adsorptionsrohres verarmt, der dem Gasstrom entgegengerichtet ist, während im anderen Schenkel die adsorbierte Menge lange über die Versuchsdauer hinaus konstant bleibt. Als Thermostat diene ein gut isolierter Glasbehälter, der die Versuchstemperatur sehr gut konstant hielt.

In ein U-Rohr wird eine hinreichende Menge Gel eingebracht und durch Differenzwägung genau bestimmt. Wenn staubförmiges Gel untersucht werden sollte, wurde an der Austrittsstelle des Luftstromes ein Glaswollfilter angewandt, um jeglichen Verlust zu vermeiden. Auch wurden zum besseren Durchmischen einige kleine Glaskugeln in das U-Rohr gegeben. Nachdem das U-Rohr mit Gel gefüllt war, wurden gewogene Mengen Wasser eingebracht. Durch Schütteln in der Kugel wurde für gute Verteilung gesorgt. Zum Temperatúrausgleich wurde das Adsorptionsgefäß vor jedem Versuche eine Viertelstunde im Thermostaten gelassen. Die Leitung von Adsorptionsrohr zum Interferometer wurde capillar gehalten, um den toten Raum möglichst zu verringern. Die Messungen wurden in einer 1-m-Gaskammer des Gasinterferometers durchgeführt.

Die zur Durchführung der Umrechnung notwendigen Faktoren wurden bei diesen Versuchen empirisch bestimmt, indem bei bestimmten Temperaturen die Interferometertrommelteile für den mit Wasserdampf gesättigten CO_2 -Strom in der 1-m-Kammer bestimmt

wurden. Da der Brechungsexponent von Luft (1,000292) und der von Wasserdampf (1,000249) so nahe zusammenliegen, daß mit der 1-m-Kammer bei maximaler Beladung des Luftstromes mit Wasserdampf nur wenige Trommelteile für den ganzen Bereich zur Verfügung ständen, wurde als Bestimmungsgas CO_2 gewählt. CO_2 mit dem Brechungsexponenten 1,000450 ermöglicht es, in einem Bereich von 109 Trommelteilen die Beladung des CO_2 -Stromes mit Wasserdampf zu messen. Da der Maximalausschlag des Interferometers nur 109 Trommelteile ausmacht, mußte auf ganz besonders sorgfältige Reinigung des CO_2 -Stromes geachtet werden, da schon geringe Fremdbestandteile erhebliche Fehler bedingen würden. CO_2 wurde aus Marmor durch HCl entwickelt. Durch NaHCO_3 -Lösung wurden die HCl -Dämpfe zurückgehalten. Der Wasserdampf wurde durch Waschen mit konzentrierter Schwefelsäure und Überleiten des CO_2 -Stromes über Phosphorpentoxyd entfernt. Da die Beladung des CO_2 -Stromes mit Wasserdampf von der Strömungsgeschwindigkeit abhängt, wurde zunächst festgestellt, bei welcher Strömungsgeschwindigkeit der CO_2 -Strom seine maximale Sättigung mit Wasserdampf erreichte, nachdem er ein Dreikugelgefäß mit Wasser im Thermostaten bei konstanter Temperatur passiert hatte. Die Wassermenge des Gasstromes wurde durch Absorption in einem Chlorcalciumrohr gravimetrisch bestimmt. Es wurde festgestellt, daß bei einem Gasdurchgang von 1000 cm^3 in 25 Minuten eine konstante Beladung mit Wasserdampf eintrat, die auch bei geringerer Strömungsgeschwindigkeit nicht mehr zunahm. Da bei den Versuchen am Interferometer nur sehr geringe Strömungsgeschwindigkeiten in Frage kommen, kann mit Sicherheit angenommen werden, daß der CO_2 -Strom mit jener Wasserdampfmenge beladen wurde, der dem Dampfdruck im Dreikugelgefäß oder im Adsorptionsrohr entspricht. Zunächst wurden die Ausschläge am Interferometer bestimmt, die einem CO_2 -Strom entsprechen, der bei verschiedenen Temperaturen ($12\text{--}20^\circ \text{C}$) mit Wasserdampf gesättigt worden war. Da unter 200 Trommelteilen bei dem angewandten Gasinterferometer keine Korrekturen der Trommelteile notwendig sind und die abgelesenen Trommelteile sich proportional der Beladung des CO_2 -Stromes mit Wasserdampf verhalten, kann bei den Temperaturen von $12\text{--}20^\circ \text{C}$ die Beladung des CO_2 -Stromes durch Proportionalrechnung aus den Werten der Eich-tabelle gefunden werden. Da die Kammertemperatur einige Grade höher sein muß als die Temperatur im Thermostaten, damit bei maximaler Beladung mit Wasserdampf keine Kondensation in der

Kammer eintritt, und auch der jeweilige Barometerstand berücksichtigt werden muß, werden die abgelesenen Trommelteile nach folgender Formel reduziert:

$$\text{abgeles. Trommelteile} \cdot \frac{760 \cdot T_{\text{Kammer}}}{\text{Barometerstand} \cdot T_{\text{Thermostat}}} = \text{red. Trommelteile.}$$

Hat man bei 14° im Thermostaten 75 Trommelteile (red.) abgelesen, so ersieht man aus der Eich-tabelle, daß die für diese Temperatur maximale Beladung mit Wasserdampf eingetreten ist, was einem Dampfdruck von 12 mm Hg entspricht. Liest man bei 14° C nur 50 Trommelteile ab, so entspricht die Beladung 50/75 der Maximalbeladung.

Bevor die Adsorptionsisothermen von Wasser an Silicagel aufgestellt wurden, wurde die Kurve der Partialdrucke des Wassers über Schwefelsäure-Wassergemischen aufgenommen und mit den Literaturangaben verglichen. Auch wurde, um den Dampfdruck über einem festen Körper festzustellen, die Messung des Wasserdampfdruckes von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ mit dem Interferometer vorgenommen.

1. Eichung des Interferometers mit einem CO_2 -Strom, der bei verschiedenen Temperaturen mit Wasserdampf vollständig gesättigt wurde.

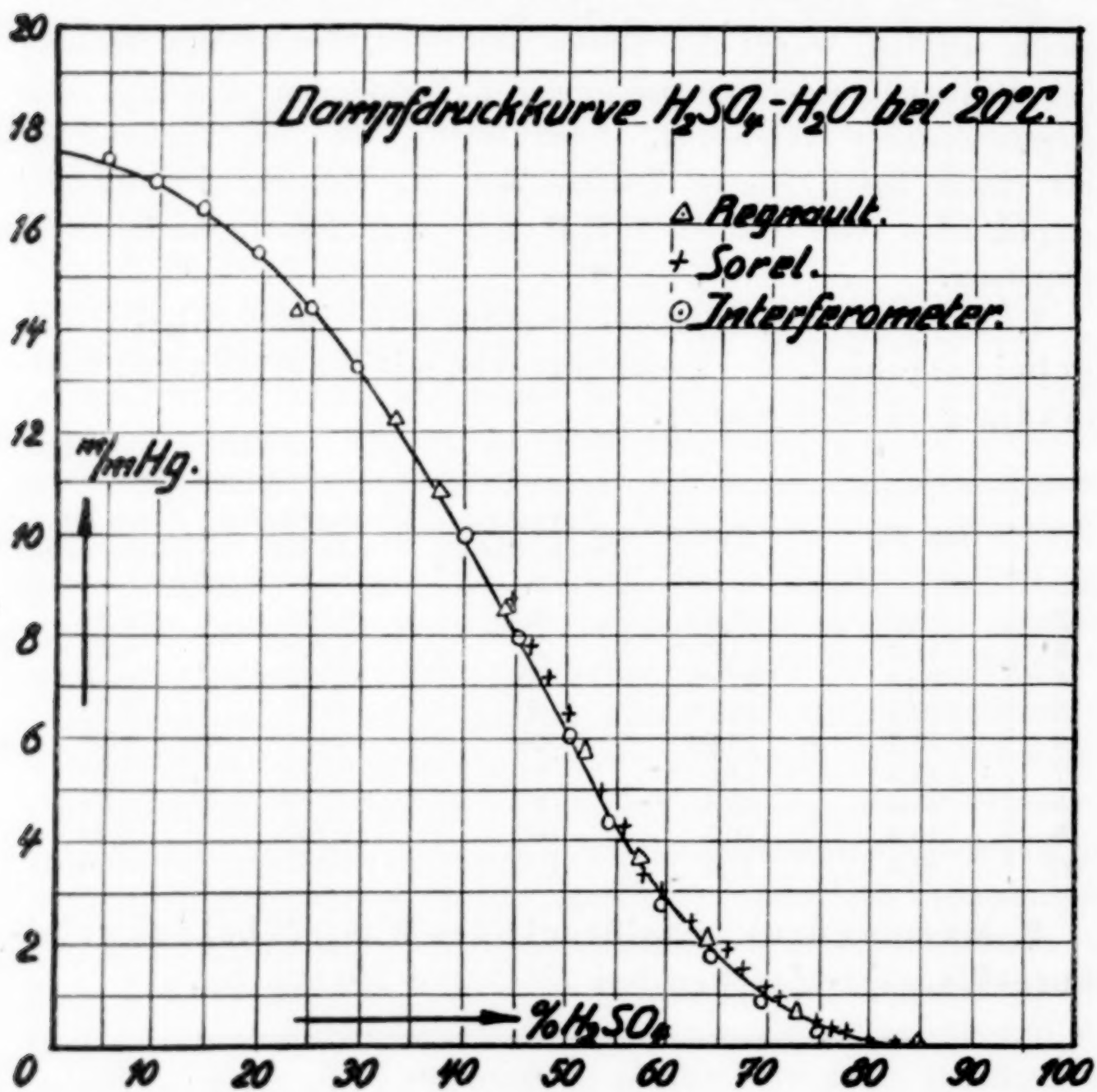
°C	mm Hg	g/m ³	Reduzierte Trommelteile	1 Trommelteil = mm Hg	1 mm Hg = Trommelteile
12	10,5	10,67	66	0,159	6,28
13	11,2	11,38	70	0,160	6,23
14	12,0	12,05	75	0,160	6,25
15	12,8	12,83	80	0,160	6,25
16	13,7	13,66	85	0,161	6,21
17	14,5	14,5	91	0,159	6,35
18	15,5	15,4	97	0,160	6,26
19	16,5	16,3	103	0,160	6,24
20	17,5	17,3	109	0,161	6,23

2. Messung der Partialdrucke des Wassers bei Schwefelsäure-Wassergemischen bei 20° C und 760 mm Hg.

Proz. H_2SO_4	Spez. Gewicht	Reduzierte Trommelteile	mm Hg
5,45	1,037	107	17,25
10,2	1,070	104	16,7
15,0	1,105	101	16,2
20,2	1,114	95	15,3

Proz. H_2SO_4	Spez. Gewicht	Reduzierte Trommelteile	mm Hg
25,4	1,135	89	14,3
30,1	1,222	82	13,2
40,48	1,312	61	9,8
45,3	1,355	49	7,8
55,28	1,401	38	6,1
55,0	1,450	27	4,3
60,25	1,506	17	2,8
65,3	1,561	11	1,8
70,5	1,621	6	1,0
75,2	1,681	3	0,4

Bei geringeren Dampfdrucken als 0,4 mm Hg wird die Messung durch die Länge der Einstellungsdauer und des mit dem Sinken der



Kurvenblatt 2.

Trommelteilesablesung wachsenden Fehlers unmöglich. Die erhaltenen Werte fügen sich gut, wie aus dem Kurvenblatt 2 zu ersehen ist, in

die Reihe der Werte ein, die von REGNAULT und SOREL¹⁾ bestimmt worden sind.

3. Die mit dem Gasinterferometer bestimmten Werte bleiben bei niederen Drucken etwas hinter den anderen zurück. Da die Abweichungen nur sehr gering sind, die Methode also geeignet erscheint, um den Dampfdruck des Wassers bestimmen zu können, wurde der Dampfdruck des Wassers über $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bestimmt, indem an Stelle des Dreikugelgefäßes das oben beschriebene U-Rohr in den Thermostat gebracht wurde, nachdem reines und trockenes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ eingefüllt worden war. Auch wurden gesättigte Lösungen von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, ferner befeuchtetes $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ und Kochsalzlösung auf ihre Wasserdampfspannungen untersucht.

Art des Salzes oder der Lösung	t in $^{\circ}\text{C}$	Trommelteile	mm Hg	Angaben der Literatur mm
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	15,7	57	9,26	9,0 und 9,6
Na_2SO_4 befeuchtet	15,5	65	10,5	10,6
Gesättigte Lösung von $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	15,5	65	10,5	10,6
30 g NaCl /100 g H_2O . . .	15,0	64	10,2	10,8

4. Die Aufnahme der Wasserdampfisothermen an Kieselsäuren wurde ebenso durchgeführt wie die eben ausgeführten Versuche. Die in das U-Rohr eingebrachten Kieselsäuregele wurden nach und nach mit bestimmten Mengen H_2O beladen, gut durchgemischt und zum Temperatenausgleich 15 Minuten im Thermostaten gelassen. Da die Kammertemperatur 2–3 $^{\circ}$ über der des Thermostaten sein muß, damit keine Kondensation in der Kammer eintreten kann, mußten diese Versuche bei 13 $^{\circ}$ durchgeführt werden.

	Proz. H_2O	Trommelteile	mm Hg
Gel 1	3,7	2	0,32
	7,94	5	0,80
	11,91	9	1,44
	15,88	15	2,40
	19,85	21	3,36
	27,79	44	7,04
	29,78	65	10,40
	31,76	70	11,20
	33,75	70	11,20

¹⁾ REGNAULT, *Ann. chem. phys.* 3 (1845), 15; SOREL, *Z. angew. Chem.* 2 (1889), 272.

	Proz. H ₂ O	Trommelteile	mm Hg
Gel 2a	5,20	14	2,20
	10,40	30	4,80
	20,80	44	7,00
	20,80	61	9,80
	23,40	67	10,70
	26,00	70	11,20
Gel 2b	4,02	3	0,48
	8,04	7	1,12
	12,06	13	2,10
	16,08	20	3,20
	20,10	28	4,50
	24,12	37	5,90
	28,14	45	7,20
	30,15	51	8,20
	32,16	56	9,00
	34,17	62	9,90
	36,18	70	11,20
Gel 3	4,30	15	2,40
	8,60	28	4,50
	12,90	42	6,70
	17,20	55	8,80
	19,35	61	9,80
	21,50	67	10,70
	23,65	70	11,20
Patrick-Gel technisch . .	5,76	6	0,96
	11,52	10	1,60
	17,28	15	2,56
	23,04	23	3,69
	28,80	36	5,76
	34,56	50	8,00
	40,32	70	11,20
Anilin-Gel L.	9,90	3	0,48
	14,80	7	1,12
	19,80	11	1,76
	24,79	17	2,71
	29,70	27	4,30
	34,70	33	5,30
	44,50	54	8,65
	49,50	70	11,20

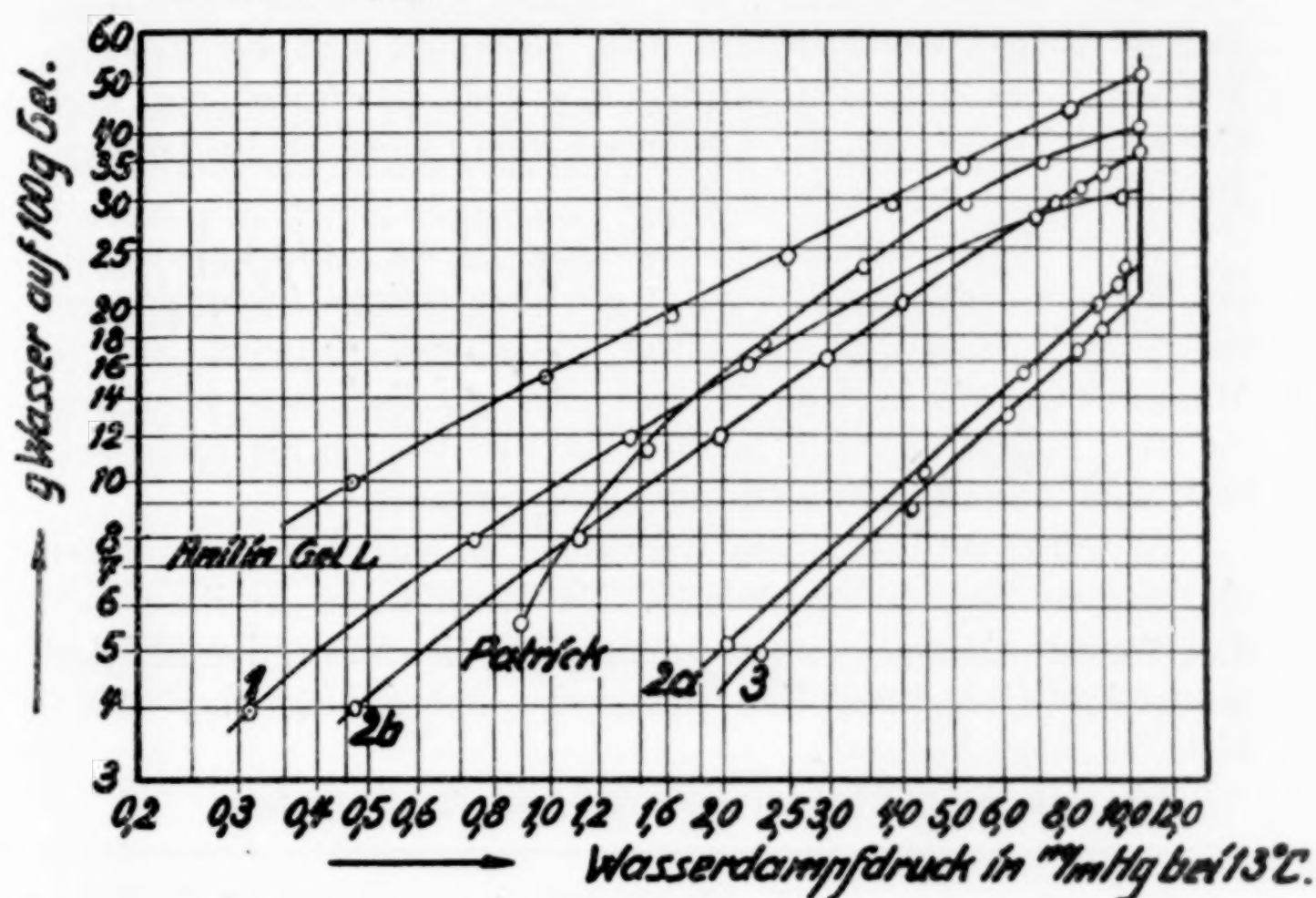
Die Wasserdampfisothermen an Silicagel bei 13° C sind auf dem Kurvenblatt 3 zusammengestellt.

Die Zusammenhänge zwischen Benetzungswärme, Adsorption aus Lösungen und Adsorption von Dämpfen liegen bei den Silicagelen wesentlich komplizierter als bei den aktiven Kohlen. Es scheint der Wassergehalt der Silicagele neben der Porengröße eine ausschlaggebende Rolle zu spielen. In den Arbeiten von NEUMANN und KOBER¹⁾ über die Bleichwirkung von Bleicherden auf Öle wird neben anderen Veränderungsvorgängen beim Erhitzen auch dem mit steigender Temperatur abnehmenden Wassergehalt die Ursache besserer Wirkung

¹⁾ NEUMANN und KOBER, Z. angew. Chem. 40 (1927), 337.

zugeschrieben. KEPPELER¹⁾ schließt sich der Auffassung an, daß dem Wassergehalt ein Einfluß auf die Adsorptionsfähigkeit der Bleicherden zuzusprechen sei, daß aber in der Hauptsache die Zersetzung der organischen Kolloide bei der Erhitzung bis 400° C die

Wasserdampfisotherme an Silika-Gel bei 13°C.



Kurvenblatt 3.

Ölbleichung steigert. Da bei den künstlichen Silicagelen eine derartige Beseitigung von organischen Kolloiden nicht in Frage kommt und eine Besserung der Adsorptionswirkung außer einer günstigen Strukturbildung nur durch Beseitigung des adsorbierten Wassers möglich ist, sollten die weiteren Versuche in dieser Richtung geführt werden.

f) Jodadsorption an Hydrogel und an Benzolgel.

Da die chemischen Eigenschaften des gelösten Stoffes auf die Adsorption ebenfalls einen Einfluß ausüben, indem solche mit saurem Charakter schlechter und diejenigen alkalischer Natur besser von

¹⁾ KEPPELER, Z. angew. Chem. 40 (1927), 409.

Silicagel aufgenommen werden, wurde die Adsorption eines neutralen Stoffes aus hydrophoben Lösungsmitteln untersucht.

Die Erscheinung, daß Jod aus Toluollösung von Silicagel nicht adsorbiert wird, wurde schon von BERL und WACHENDORFF¹⁾ beobachtet, obwohl die Voraussetzungen einer guten Adsorption gegeben wären. Weitere Versuche, die mit hydrophoben Lösungsmitteln angestellt wurden, ergaben, daß Silicagel aus Benzol-Jodlösungen geringe Mengen des neutralen Jods adsorbiert und bei Tetralin-Jodlösung eine bessere Adsorption des Jods stattfindet, also auch hier eine Abhängigkeit der Adsorption vom Charakter des Lösungsmittels nachgewiesen werden kann.

Gel 3 nimmt aus Benzol-Jodlösung 2,5 mg Jod:1 g auf und aus Tetralin-Jodlösung 12,7 mg:1 g. Diese geringe Adsorption aus einem hydrophoben Lösungsmittel erklärt sich dadurch, daß die Wassermenge, die in dem Gel enthalten ist, die innere Oberfläche als Haut besetzt und dem gelösten Jod den Weg an die Kieselsäure bzw. zum Adsorptionsbereich derselben versperrt.

Es wurde versucht, diese Wasserhaut zu entfernen, um dadurch ein besseres Resultat zu erzielen. Da durch hohes Erhitzen wohl das Wasser entfernt werden kann, aber die Adsorptionsfähigkeit geschädigt wird, kann eine thermische Behandlung über 300° C nicht in Frage kommen.

Die Gele bei 200° C im Vakuum getrocknet ergaben:

Gel	Wasser-Proz.	mg Jod aus Benzol-Jodlösung je 1 g	mg Jod aus Tetralin-Jodlösung je 1 g
1	8,15	0,0	3,0
2a	4,72	2,3	11,8
2b	7,35	0,0	3,2
3	4,37	2,5	12,7

Eine Trocknung im Vakuum bei 300° C ergab:

Gel	Wasser-Proz.	mg Jod aus Benzol-Jodlösung je 1 g	mg Jod aus Tetralin-Jodlösung je 1 g
1	5,30	2,8	12,1
2a	3,84	4,2	18,2
2b	4,02	3,1	15,4
3	3,72	4,3	17,8

Diese relativ besseren Ergebnisse konnten durch vorheriges Kochen der Gele in Alkohol und Trocknung bei 300° nicht erhöht werden.

¹⁾ BERL und WACHENDORFF, *Kolloid-Z.*, ZSIGMONDY-Festschrift 36, 37.

Da der Anstieg der Adsorptionsfähigkeit nach dem Trocknen bei 300° noch nicht den Schluß zuläßt, daß nur die Wasserhaut die Adsorption von Jod verhindert, wurde versucht, durch Verdrängung des Wassers aus noch nicht getrocknetem Gel durch Alkohol und Benzol das Wasser weitgehend zu entfernen.

Ein Gel, das noch 95% Wasser enthielt, wurde mit absolutem Alkohol so lange behandelt, bis der Alkohol unverdünnt blieb, also keine neuen Wassermengen mehr aus dem Gel zu entfernen waren. Dies wurde durch Prüfung des spezifischen Gewichts dauernd bestimmt und der Alkohol so lange erneuert, bis er sein spezifisches Gewicht von 0,7942 beibehielt. Dann wurde auf gleiche Art der Alkohol durch Benzol verdrängt, bis kein Alkohol mehr durch die Jodoformprobe nachzuweisen war. Diese Verdrängung des Wassers wurde bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt und die resultierenden Gele bei 300° im Vakuum getrocknet.

Die Nachprüfung der Adsorptionsfähigkeit und der Wasser- bzw. Benzolgehalte zeigte folgende Resultate:

H ₂ O verdrängt bei °C	Glühverlust Proz.	Proz. H ₂ O :Proz. C ₆ H ₆		Jod aus Benzol-Jod- lösung in 1 g mg	Jod aus Tetralin-Jod- lösung in 1 g mg
30	5,84	4,78	1,06	4,2	17,9
40	5,82	4,70	1,12	4,6	20,1
50	5,76	4,45	1,31	4,8	21,4
60	5,77	4,42	1,35	4,8	21,4
70	5,73	4,36	1,37	4,7	21,5
80	5,74	4,37	1,37	4,8	21,5

Der Benzolgehalt wurde durch Elementaranalyse¹⁾ ermittelt und der Wassergehalt aus der Differenz gegenüber dem Glühverlust festgestellt. Schon die Arbeiten von VAN BEMMELEN und ZSIGMONDY und die Prüfung derselben durch NEUHAUSER und PATRICK²⁾ zeigen, daß der Wassergehalt nicht durch Verdrängen des Wassers durch andere Lösungsmittel weitgehend zu entfernen ist. Die genannten Forscher stellen fest, daß weder durch Trocknen bei 300° im Vakuum noch durch Alkohol, Aceton und Benzol der Wassergehalt eines Gels unter 4% zu bringen war und kommen zu dem Schluß, daß es unmöglich sei, alles Wasser durch wasserfreie Mittel zu ersetzen. Die eigenen Versuche bestätigen diese Angaben. Es ist nicht ge-

¹⁾ BERL und BURKHARDT, *Ber.* 59 (1926), 890.

²⁾ NEUHAUSER und PATRICK, *Amer. Chem. Soc.* 43 (1921), 1844.

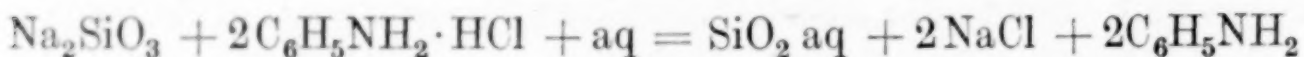
lungen, ein Benzolgel in stückiger Form zu erhalten, da es in allen Fällen zu Pulver zerfiel, was bei vielen Anwendungen aktiver Massen nicht erwünscht ist.

g) Vergrößerung des Porenraumes bei Silicagelen.

HOLMES und ANDERSON¹⁾ und HOLMES, SULLIVAN und METCALF²⁾ hatten durch Ausfällen einer Wasserglaslösung mit Eisenchlorid und nachfolgender Behandlung mit heißen Säuren- und Wasserdampf ein Gel erhalten, das sehr viel besser als alle anderen Gele sein sollte. Die Herstellung dauert 4—5 Wochen. Es resultierte bei der Nacharbeit dieser Methode ein festes stückiges Gel. Obwohl nach kurzem Auskochen mit Wasser kein Chlorid mehr nachgewiesen werden konnte, wurde nach dem Trocknen doch noch ein NaCl-Gehalt festgestellt, der erst durch langes Auskochen ganz beseitigt werden konnte. Dieses Gel G hat eine Benetzungswärme von $\Delta t_{\text{Wasser}} = 3,35$. Die Herstellungsweise dieses Gels ist ungemünzt zeitraubend und ergibt nur bei ganz genau eingehaltener Vorschrift ein Gel, das zwar besser als die nach sonst üblichen Methoden hergestellten Gele ist, dessen Güte aber in keinem Verhältnis zu der aufgewandten Arbeit und Zeit steht. Es soll im folgenden eine andere Darstellungsmethode entwickelt werden, die es gestattet, in kurzer Zeit und ohne Schwierigkeiten ein weit besseres Gel herzustellen.

Darstellung von Silicagel durch Ausfällen der SiO_2 aus Wasserglaslösung mit salzsaurem Anilin.

Zunächst wurde doppelt so viel salzsaure Anilinlösung angewandt als zur Neutralisation der Wasserglaslösung gemäß:



erforderlich ist. Bei diesen Versuchen wurde ein technisches salzsaures Anilin verwendet, was bei den Endprodukten sich durch nicht auswaschbare Färbungen unangenehm bemerkbar machte. Es wurden zwei Parallelversuche gemacht. Der erste wurde so vorgenommen, daß zur Wasserglaslösung die salzsaure Anilinlösung und beim zweiten zur salzsauren Anilinlösung die Wasserglaslösung unter Umrühren gegeben wurde. Es stellte sich jedoch heraus, daß bei diesen Versuchen die Art des Mischens keine Rolle spielt, da die Koagulation

¹⁾ HOLMES und ANDERSON, *Ind. eng. Chem.* **17** (1925), 280.

²⁾ HOLMES, SULLIVAN und METCALF, *Ind. eng. Chem.* **18** (1926), 386.

erst nach einiger Zeit auftritt, also im Augenblick des Koagulierens bei beiden Versuchen die Verhältnisse gleich sind. Die Koagulation tritt ganz langsam ein und hat erst nach 24 Stunden ihr Ende erreicht. Die feste Masse wurde in Stücken in ein hohes Gefäß so aufgeschichtet, daß Zwischenräume blieben. Das entstandene Natriumchlorid wurde durch langsam von unten nach oben fließendes Wasser entfernt. Nachdem festgestellt worden war, daß kein Chlorid mehr in dem Waschwasser weggeführt wurde, wurden die Gelstücke auf einem Brett an der Luft vorgetrocknet und bei 110° C im Trockenschrank weiter getrocknet, wobei die Gele zum großen Teil ihre stückige Form verloren. Um aber trotz dieses Zerfalls die Qualität der Gele feststellen zu können, wurden sie im elektrisch geheizten Rohr weiter behandelt, um Anilin und Reste des salzsauren Anilins zu entfernen.

Da Anilin einen Siedepunkt von 182° C und salzsaures Anilin von 245° hat, wurden die Gele in langsamer Steigerung auf 300° erhitzt. Sie behalten ihre rotbraune Farbe, die von Verunreinigungen des technisch salzsauren Anilins stammt, auch nach dieser Erhitzung bei. Die Prüfung der Adsorptionsfähigkeit wurde durch ihre Benetzungswärme festgestellt. Es zeigte sich vollkommene Gleichheit zwischen beiden Erzeugungsarten, so daß die beiden Gele als Gel *H* mit $\Delta t_{\text{Wasser}} = 3,6$ bezeichnet werden sollen. Eine Erhöhung der Aktivität durch Behandeln mit trockenem Luftstrom bei 300° war nicht zu erreichen.

Eine weite Reihe von Versuchen brachte die Erkenntnis, daß bis zu einer bestimmten Verdünnung herab der Wasserglaslösung nur $\frac{1}{3}$ des salzsauren Anilins zur Koagulation notwendig ist, wie beim ersten Versuch angewandt wurde. Geht man über eine gewisse Grenze der Verdünnung hinaus, so tritt keine Koagulation mehr ein.

Da bei sehr großer Verdünnung innerhalb des möglichen Gebietes die geringe Festigkeit des Gels ein Zerteilen in Stücke und die Entfernung aus dem Fällungsgefäß nicht mehr zuläßt, und auch das Auswaschen im langsam fließenden Wasserstrom nicht erlaubt, sondern ein zeitraubendes Dialysieren notwendig machen würde, wurden Gele bei verschiedenen Wassergehalten hergestellt, um an ihnen die besten Bedingungen zur Herstellung und zur günstigsten Oberflächenausbildung zu studieren.

Bei der Darstellung der folgend erwähnten Gele wurde eine Wasserglaslösung von 40—42° Bé und reines salzsaures Anilin angewandt.

Gel J. 280 cm³ Wasserglas, 1400 cm³ Wasser
 + 85 g salzsaures Anilin, 500 cm³ Wasser.

Da hier ganz reines salzsaures Anilin angewandt wurde, läßt sich ausgezeichnet beobachten, wie die anfangs ganz klare Mischung anfängt zu opalisieren und mit fortschreitender Koagulation immer undurchsichtiger wird. Nach 24 Stunden war das Gel fest und zerschneidbar.

Da 1 cm³ der angewandten Wasserglaslösung einen SiO₂-Gehalt von 0,37 g hat, die angewandten 280 cm³ also 103,6 g, so resultiert ein Gel, das unter Abzug des eingeschlossenen Anilins und NaCl 2000 g wiegt. Da es 1900 g Wasser enthält, ist sein Wassergehalt 95⁰/₀.

Gel K 280 cm³ Wasserglas, 1600 cm³ Wasser
 + 85 g salzsaures Anilin, 500 cm³ Wasser.
 Gel K hat einen Wassergehalt von 96⁰/₀.

Gel L 280 cm³ Wasserglas, 2000 cm³ Wasser
 + 95 g salzsaures Anilin, 500 cm³ Wasser.
 Der Wassergehalt von Gel L ist 96,5⁰/₀.

Es zeigt sich bei größerer Verdünnung, daß der Koagulationsprozeß immer langsamer fortschreitet, jedoch erwiesen sich nach vollständig eingetretener Koagulation die Festigkeiten der resultierenden Gele als ausreichend, um sie noch in Stücke schneiden zu können. Bei 97⁰/₀ Wassergehalt ist es schon recht schwierig, die Gelstücke aus dem Fällungsgefäß zu nehmen, da sie sehr leicht zersplittern. Es ist daher zweckmäßig, die Koagulation in flachen Schalen vorzunehmen, da dadurch die Entnahme erleichtert wird.

Gel M. Die Darstellung erfolgt ganz analog wie die von Gel L, jedoch werden die Gelstücke vor dem Wässern in 10⁰/₀ige HCl 24 Stunden eingelegt, um nicht koagulierte Na₂SiO₃, das vom Gel eingeschlossen wird, noch innerhalb des Gels zur Koagulation zu bringen. Dann wird weiter verfahren wie bei Gel L. Die verdünnte HCl wird langsam durch Wasser ersetzt und das Gel bis zur Chloridfreiheit ausgewaschen.

Nach dem Auswaschen, das nach der oben angegebenen Methode ziemlich rasch durchführbar ist, werden die Gelstücke auf einem Kolliertuche abtrocknen lassen, eine Zeitlang an der Luft, dann bei 110° C im Trockenschrank getrocknet. Sodann werden die nun festen Gelstücke im geschlossenen Gefäß im elektrisch geheizten Ofen ganz langsam auf 300° C erhitzt und das Wasser und Anilin in einer Vorlage aufgenommen. Hierauf wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz bei 300° getrocknet.

Die Prüfung der Gele, *J*, *K*, *L* und *M* ergaben eine integrale Benetzungswärme:

Gel <i>J</i>	Δt_{Wasser}	= 3,3
Gel <i>K</i>	„	= 3,7
Gel <i>L</i>	„	= 4,1
Gel <i>M</i>	„	= 3,3.

Die Resultate zeigen, daß die größere Verdünnung günstig auf die Ausbildung der inneren Oberfläche einwirkt. Die Behandlung von Gel *L* mit verdünnter HCl, wie sie bei Gel *M* vorgenommen wurde, beweist, daß die überschüssige Salzsäure der Gelstruktur schadet. Bei der ersten Darstellung von Gel *K* wurde kurze Zeit nach der Fällung, also vor Beendigung der Koagulation mit der Wässerung begonnen und dabei die Erfahrung gemacht, daß zur Oberflächenausbildung eine bestimmte Zeit erforderlich ist, da das resultierende Gel nur eine Benetzungswärme von 2,2 aufwies. Diese Beobachtung führte dazu, eine weitere Versuchsreihe aufzustellen, die später beschrieben werden soll. Ein höherer Wassergehalt als bei Gel *L* mit 96,5% bringt keine besseren Gele mehr hervor.

Gel *N* mit 97% Wasser hat $\Delta t_{\text{Wasser}} = 3,5$.

Gel *O* mit 98% Wasser hat $\Delta t_{\text{Wasser}} = 3,9$.

Die hohen Wassergehalte der Gele bedingen naturgemäß einen hohen Aufwand an calorischer Energie zur Beseitigung der Wassermengen. Die Elberfelder Farbenfabriken haben diesem Umstand abzuhelpen versucht, indem sie, wie oben angeführt, das ausgewaschene Gel einem Druck von 350 Atm. unterwarfen, um den Hauptteil des Wassers abzapressen. In der Patentschrift wird angegeben, daß das Gel durch diese Pressung nicht geschädigt würde. Die nachstehenden Versuche zeigen jedoch, daß jegliches Pressen des Gels eine Verschlechterung der Aktivität zur Folge hat, und zwar um so mehr, je mehr Wasser durch Pressen entfernt wurde. Man geht wohl nicht fehl, wenn man auf Grund dieser Beobachtungen annimmt, daß die Ausbildung der inneren Oberfläche schon in dem wasserhaltigen Gel vor sich gegangen ist und durch die gesteigerte Pressung die Struktur mehr und mehr zerstört wird.

Zu dieser Feststellung wurde ein Gel nach Methode *L* hergestellt, nach dem Auswaschen in 4 Teile geteilt und verschieden stark abgepreßt. Je mehr Wasser abgepreßt wurde, um so weniger Zusammenhalt hatten die Gele. Die Gele *P*₃ und *P*₄ waren schon pulverig, bevor sie getrocknet waren. Alle so erhaltenen Gele wurden

gleichmäßig weiter behandelt. Die Prüfung der Benetzungswärmen ergab:

Gel L ohne Pressung	$\Delta t_{\text{Wasser}} = 4,1,$
Gel P_1 89% Wasser	„ $= 3,5,$
Gel P_2 86% Wasser	„ $= 2,1,$
Gel P_3 80% Wasser	„ $= 1,9,$
Gel P_4 71% Wasser	„ $= 1,3.$

Bei Gel K ist der Rückgang der Aktivität wahrscheinlich auf ein zu frühes Auswaschen des Gels zurückzuführen, also zu einer Zeit, da die Ausbildung der inneren Struktur des Gels noch nicht beendet war. Die Beobachtung hat gezeigt, daß bei der Ausfällung mit salzsaurem Anilin eine typische Zeitreaktion vorliegt. Die Wirkung der HCl, die an Anilin gebunden ist, tritt nicht in dem gleichen Zeitmaß ein, wie bei Anwendung freier HCl, sondern mit steigender Verdünnung immer langsamer. Man hat es dadurch in der Hand, die Geschwindigkeit der Reaktion zu regulieren und die günstigste Bedingung festzustellen. Wird nun vor Beendigung dieser Zeitreaktion und Ausbildung der inneren Struktur des Gels eine weitere Menge Wasser zugeführt, so entstehen Verluste an Material, denn die noch nicht koagulierten Anteile werden fortgeführt. Der Zusammenhang des schon entstandenen Gelgerüsts wird zerstört und mit dieser Störung der Oberflächenausbildung nimmt die Aktivität ab, wie die Ergebnisse der Versuche zeigen.

Die Versuche wurden so durchgeführt, daß nach der Zusammensetzung von Gel K eine Mischung hergestellt wurde, die in drei Teilen zur Behandlung kam.

Gel Q_1 wurde 3 Stunden nach dem Ansatz zur Wässerung gebracht und ergab nach sonst gleicher Behandlung:

$$\Delta t_{\text{Wasser}} = 1,9.$$

Gel Q_2 wurde nach 5 Stunden gewässert:

$$\Delta t_{\text{Wasser}} = 2,1.$$

Gel Q_3 wurde nach 24 Stunden gewässert:

$$\Delta t_{\text{Wasser}} = 3,7.$$

Schon an diesen drei Beispielen kann man sehr gut erkennen, daß zur vollen Ausbildung der Gelstruktur ein Zeitminimum erforderlich ist, das bei den festgestellten optimalen Verhältnissen bei 24 Stunden liegt, da eine Verlängerung dieser Reifungszeit kein besseres Resultat ergab.

Die mit salzsaurem Anilin gefällten Gele haben, außer in den Fällen, bei denen sie durch Abpressen oder zu frühes Auswaschen geschädigt wurden, eine gute Festigkeit und stückige Form, die sie zu Adsorptionszwecken von Gasen und Dämpfen und auch zur Ölbleichung sehr gut geeignet machen.

Die Wasserdampfisotherme, Fig. 3, S. 117 zeigt eine starke Überlegenheit des Anilingels über alle an deren selbst hergestellten Gele, auch eine Überlegenheit über das Patrickgel des Handels. Dieses Anilingel hält Wasser mit ganz besonders großer Kraft zurück. Es läßt sich daher viel stärker mit Wasser bis zur gleichen Wasserdampfspannung beladen als die anderen Gele.

Bei $t = 13^{\circ}$ (Wasserdampftension 11,2 mm Hg-Säule) beträgt der Wasserdampfdruck:

	Bei 10 g H ₂ O auf 100 g Gel		Bei 20 g H ₂ O auf 100 g Gel	
	Hg-Säule mm	Entspr. Wasserdampf-tens. bei $^{\circ}$ C	Hg-Säule mm	Entspr. Wasserdampf-tens. bei $^{\circ}$ C
a) Bei Anilingel . . .	0,5	- 30	1,0	- 20
b) Bei Gel 1	1,0	- 20	3,3	- 4
c) Bei Patrickgel . . .	1,3	- 16	2,7	- 7
d) Bei Gel 2b	1,6	- 14	4,0	- 2
e) Bei Gel 2a	4,0	- 2	9,0	+ 10
f) Bei Gel 3	4,5	- 0	10,0	+ 11

Darmstadt, Chemisch-Technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 13. Januar 1928.

Zur Kenntnis der Heusler'schen Legierungen.

Über das Mangan-Aluminium-Kupfer.

Von OTTO HEUSLER.

Mit 17 Figuren im Text und einer Tafel.

Von allen HEUSLER'schen Legierungen weisen die Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen den stärksten Magnetismus auf. An diesen hat daher sowohl FR. HEUSLER¹⁻³⁾ selbst, der sie im Jahre 1898 entdeckt hat, als auch seine Mitarbeiter das Wesen jener eigenartigen Klasse von Legierungen am eingehendsten untersucht. Grundlegend und zum Verständnis der vorliegenden Arbeit unerlässlich ist die umfassende Untersuchung, die E. TAKE⁴⁾ an der schmiedbaren Mangan-Aluminiumbronze ausgeführt hat.

Die vorliegende Arbeit wurde in ihrem experimentellen Teil im wesentlichen parallel mit der mit G. TAMMANN veröffentlichten Untersuchung⁵⁾ über Umwandlungen, die in homogener, anisotroper Phase ohne Umkristallisation verlaufen, durchgeführt. Für den ersten Teil der Arbeit, der die Konstitution der Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen behandelt, überließ mir Herr Professor Dr. W. FRAENKEL in außerordentlich liebenswürdiger Weise Versuchsmaterial zur Auswertung, das er im Jahre 1914 im LORENZ'schen Institut ausgearbeitet hat. Durch den Kriegsausbruch wurde er an der Fortführung seiner Untersuchung verhindert. Herrn Prof. Dr. W. FRAENKEL möchte ich für die wertvolle Unterstützung, die er meiner Arbeit hat angedeihen lassen, meinen herzlichsten Dank aussprechen.

¹⁾ FR. HEUSLER, Marburger Sitzungsberichte, Nov. 1905.

²⁾ FR. HEUSLER, Z. Physik 10 (1922), 403.

³⁾ FR. HEUSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 159.

⁴⁾ E. TAKE, Abhandl. kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl. N. F. 8, Nr. 2 (1911).

⁵⁾ G. TAMMANN und O. HEUSLER, Z. anorg. u. allg. Chem. 158 (1926), 349.

Erster Teil.

Die Konstitution der ferromagnetischen Mn-Al-Cu-Legierungen.

Die Zusammensetzung der ferromagnetischen Mn-Al-Cu-Legierungen liegt in der Cu-reichen Ecke des Konzentrationsdreieckes der Mn-Al-Cu-Legierungen. W. ROSENHAIN und F. LANTSBERRY haben einen Teil dieser Legierungen bis zu einem Gehalt von 10% Mn und 11% Al untersucht¹⁾, und die Liquidusfläche in diesem Gebiet festgelegt. Das wichtigste Ergebnis ihrer Untersuchung ist, daß sowohl der Cu-Al- α - als auch der β -Mischkristall Mn in fester Lösung aufzunehmen vermag, und daß der ternäre β -Mischkristall gleichfalls das für den binären β -Mischkristall charakteristische Schmelzpunktsmaximum aufweist. Sie haben auch bereits durch thermische Analyse Umwandlungen im β -Mischkristall gefunden, die jedoch damals noch nicht gedeutet werden konnten.

Zur weiteren Aufklärung der Konstitution der Cu-reichen Mn-Cu-Al-Legierungen wurden zunächst Schmelzen hergestellt, deren Zusammensetzungen auf zwei Schnitten liegen, die von der Mn-Cu-Seite des Konzentrationsdreieckes nach der Aluminiumecke gezogen sind. Die Legierungen der beiden Schnitte wurden durch Zusammenschmelzen von 15%igem (15,1% Mn, 0,3% Fe) bzw. 30%igem (30,3% Mn, 0,5% Fe, Rest Cr) Mn-Cu der Isabellenhütte mit Reinaluminium erhalten. Der Einsatz betrug bei jeder Schmelze 50 g, der Abbrand etwa 1%. Die Zusammensetzung der Reguli wurde in der üblichen Weise aus Einwage und Rückwage berechnet und durch einige Analysen nachgeprüft. Eine Übersicht über die untersuchten Schmelzen gibt die Fig. 1. Hier sind außer diesen beiden eigenen Schnitten 1 und 2 auch noch die von W. FRAENKEL stammenden unveröffentlichten Schnitte 3—5 eingetragen.

Die Kristallisationsvorgänge wurden thermisch und mikroskopisch untersucht. Die Figuren 2 und 3 zeigen die so erhaltenen Schnitt-diagramme I und II.

Die Fig. 4 zeigt neben den binären Teildiagrammen Cu-Al nach STOCKDALE²⁾ und Mn-Cu nach O. HEUSLER³⁾ in der Projektion auf das Konzentrationsdreieck die Flächen der primären

¹⁾ W. ROSENHAIN und F. LANTSBERRY, *Proc. Inst. Mech. Eng.* 1910; ninth rep. to the alloys res. Com.

²⁾ STOCKDALE, *Journ. Inst. Met.* 31 (1924), 275.

³⁾ O. HEUSLER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 159 (1926), 37.

Kristallisation der ternären Mischkristalle der α - und der β -Reihe, sowie die Zustandsfelder, die nach beendeter Kristallisation entstanden sind.

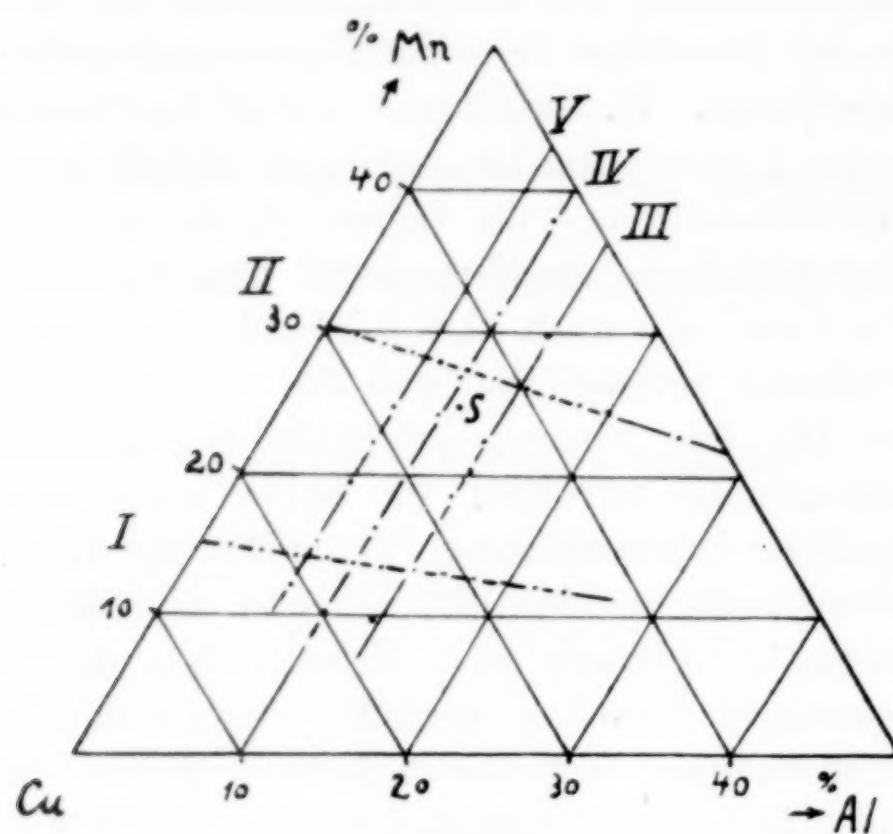


Fig. 1.

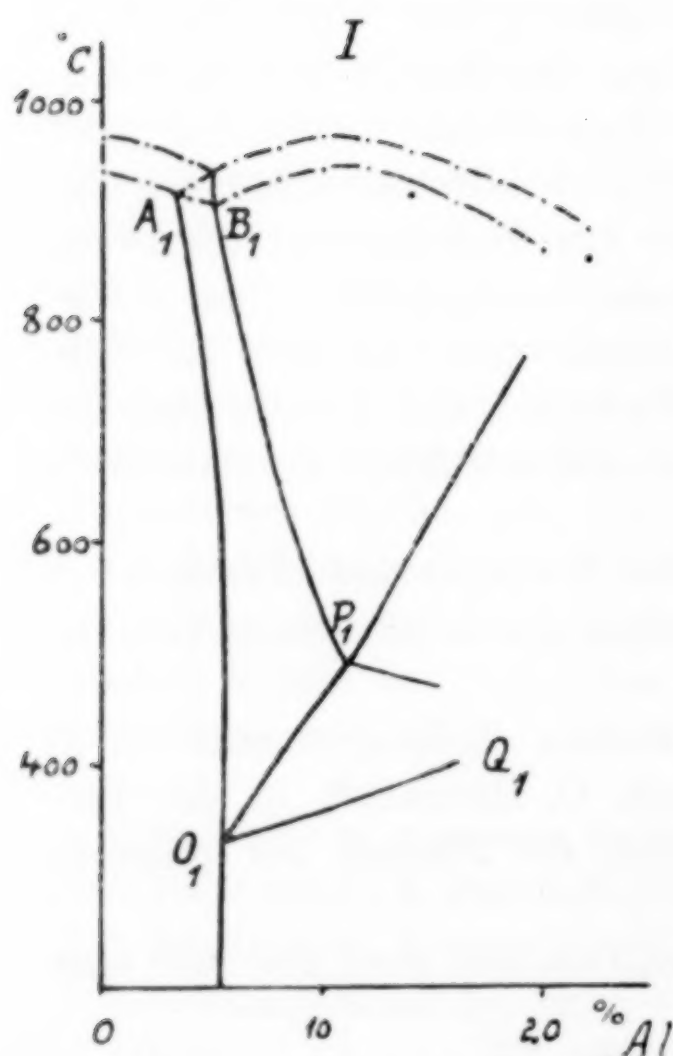
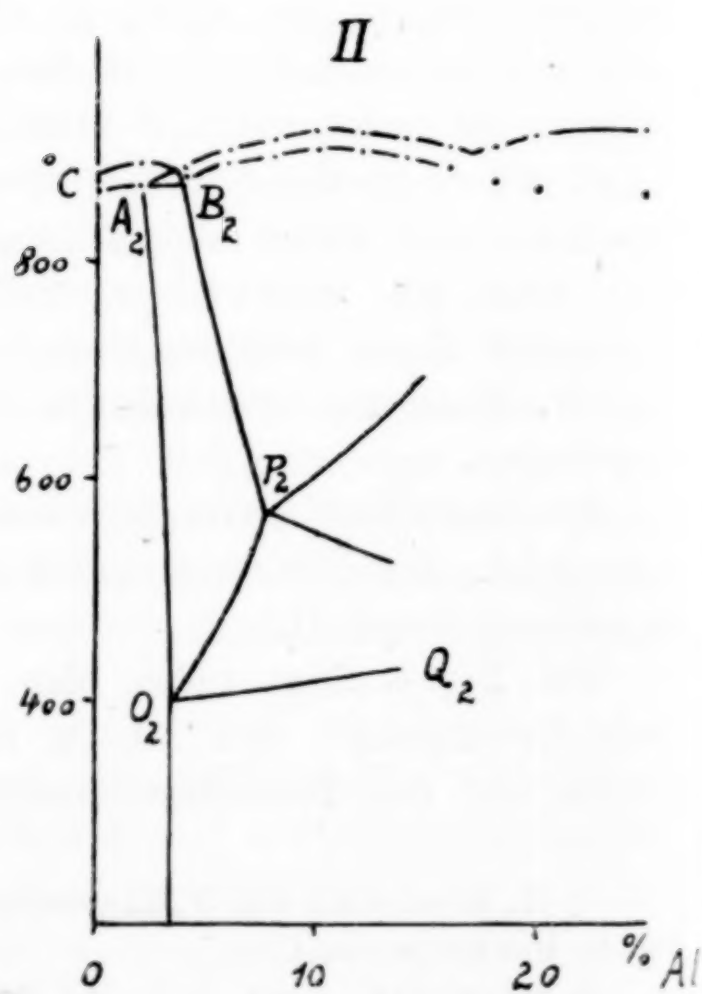


Fig. 2. Mn : Cu = 15 : 85.



Figur 3. Mn : Cu = 30 : 70.

Der ternäre α -Mischkristall.

Der ternäre α -Mischkristall scheidet sich in Gebiet $CuBMKCu$ primär aus den Schmelzen aus. Im Gebiet $CuANLCu$ bestehen sämtliche Legierungen nach beendeter Kristallisation nur aus ternären α -Mischkristallen. Im Schliffbild der Reguli dieses Gebietes beobachtet man dendritisch ausgebildete Schichtkristalle, die sich durch Tempern leicht homogenisieren lassen.

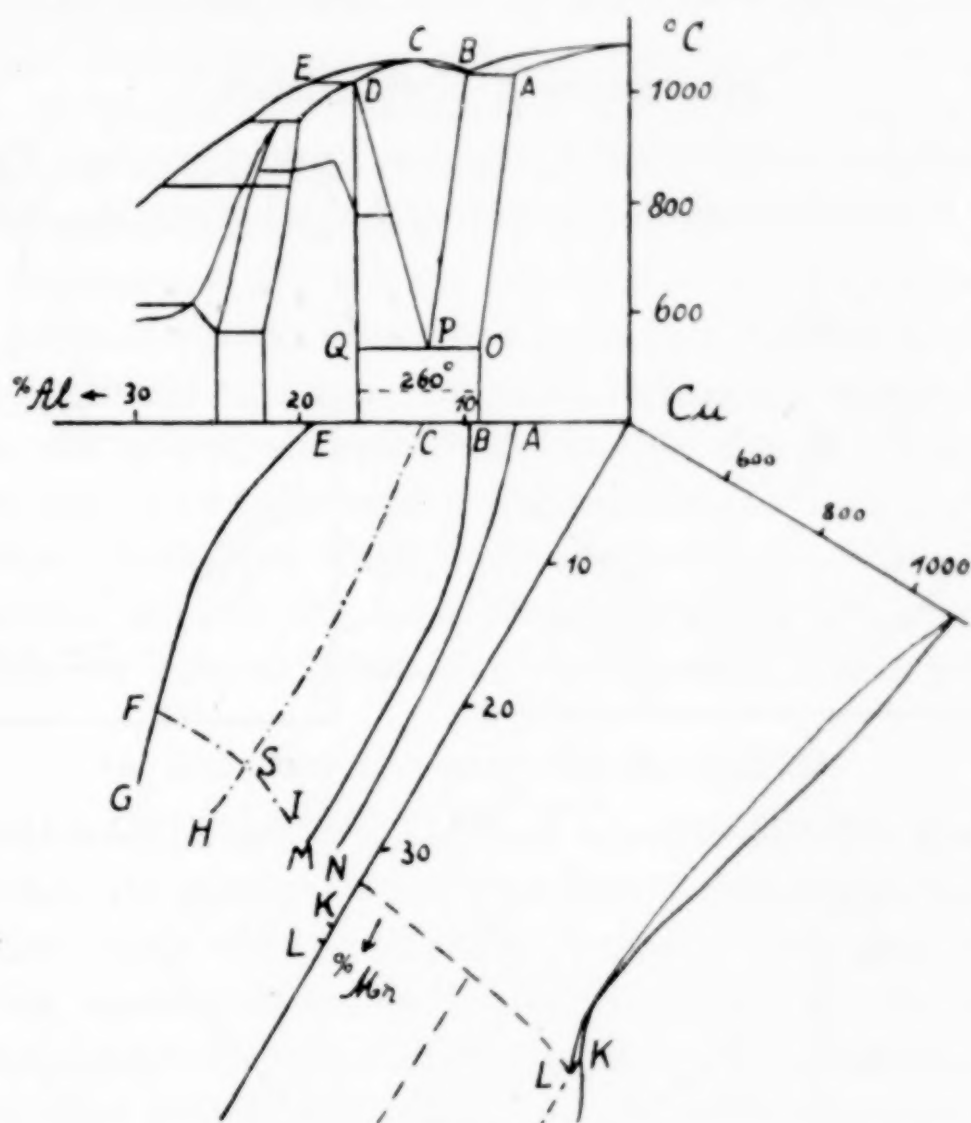


Fig. 4.

Die Gemische von α - und β -Mischkristallen.

Im Gebiet des Zustandsfeldes $ABMNA$ bestehen die Legierungen nach beendeter Kristallisation aus Gemischen der beiden Kristallarten α und β . Die Kristallisation dieser ternären Legierungen geht in ganz analoger Weise vor sich wie die der entsprechenden binären Cu-Al-Legierungen. Nachdem durch Ausscheidung von α -Mischkristallen die Schmelze die Zusammensetzung des Übergangspunktes B erreicht hat, erstarrt bei diesen die Restschmelze bei konstanter Temperatur unter Bildung des gesättigten β -Mischkristalles; bei den ternären Legierungen erreicht die Schmelze durch Ausscheidung

von ternären α -Mischkristallen die Linie BM , die Kristallisation der Restschmelze erfolgt nun in einem Intervall unter Bildung von ternären β -Mischkristallen. Auf den Abkühlungskurven der Schmelzen, deren Zusammensetzung in dem Gebiet $ABMNA$ liegt, treten zwei Verzögerungsknicke auf. Die Linie BM ist wohl als eine Übergangslinie aufzufassen, denn die Legierungen des Zustandsfeldes $ABMNA$ weisen ebenso wie die binären Legierungen keine eutektische Struktur auf. Fig. 1, Tafel 1 zeigt das Schliffbild einer Legierung aus diesem Gebiet.

Der ternäre β -Mischkristall.

Die Fläche $BCEFGHMB$ ist die Projektion der Fläche der primären Kristallisation der ternären β -Mischkristalle. Sie ist eine

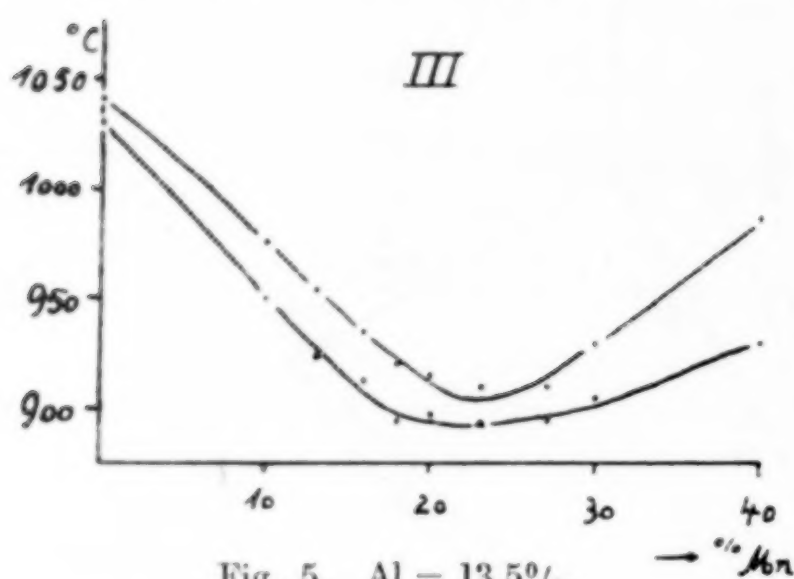


Fig. 5. Al = 13,5%.

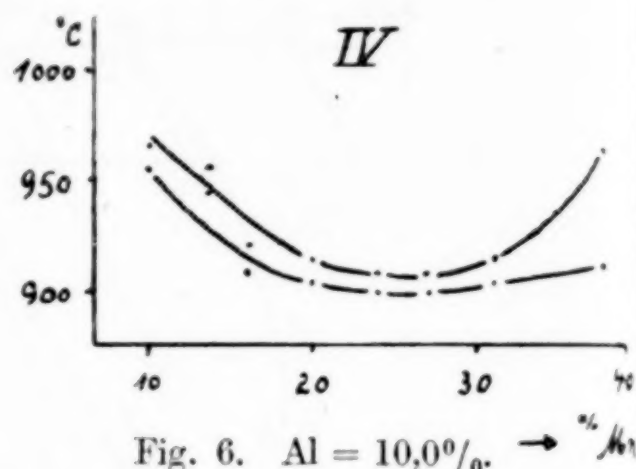


Fig. 6. Al = 10,0%.

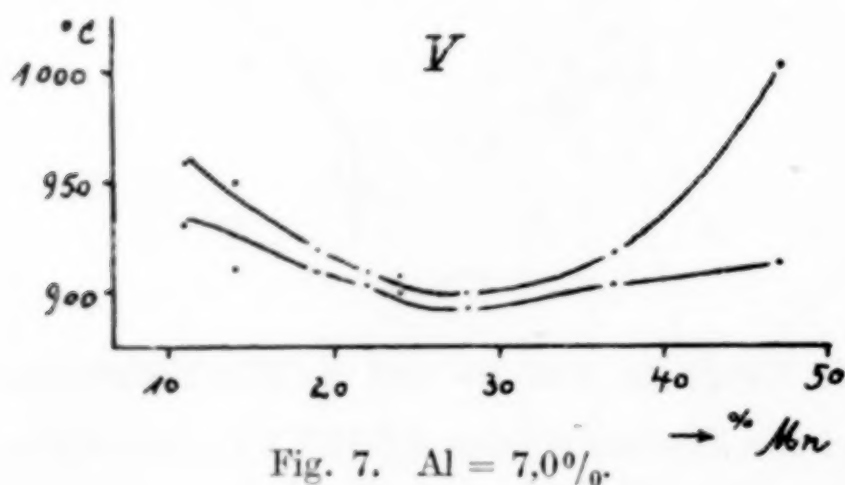


Fig. 7. Al = 7,0%.

Sattelfläche. CSH ist die Scheitellinie, die die Maximapunkte der Sattelfläche verbindet, FSI die Scheitellinie, die die Minimapunkte der Sattelfläche verbindet. Die erstere Scheitellinie wurde auf Grund der Schnitte 1 und 2 konstruiert, die letztere auf Grund der von FRAENKEL stammenden Schnitte III—V (Figg. 5—7), die parallel der Mn-Cu-Seite des Konzentrationsdreieckes gelegt wurden und deren Schmelzen einen konstanten Gehalt von 7, 10 bzw. 13,5% Al auf-

weisen. Es war naturgemäß sehr schwierig, Reguli mit dem gewünschten Al-Gehalt zu erschmelzen, da der Abbrand zum größten Teil das Al trifft. Daher streuen die einzelnen Punkte der Schnitte III bis V etwas stärker als die der Schnitte I und II.

Der Schnittpunkt der beiden Scheitellinien *S* ist der Sattelpunkt der Sattelfläche. Nach einem Satz von GIBBS muß die Schmelze, deren Zusammensetzung in den Sattelpunkt fällt, ohne Änderung der Zusammensetzung, also bei konstanter Temperatur kristallisieren.¹⁾ In Übereinstimmung mit der Forderung der Theorie weist eine von W. FRAENKEL untersuchte Schmelze, deren Zusammensetzung in den Sattelpunkt *S* (Mn, Al, Cu = 25,5, 11,5, 64%) fällt, einen konstanten Schmelzpunkt bei 916° auf.

Die Begrenzung der Fläche des Endes der Kristallisation der ternären β -Mischkristalle wurde nur gegenüber den ternären α -Mischkristallen bestimmt und zwar im wesentlichen auf mikroskopischem Wege, da die thermischen Befunde hierfür nur unsichere Anhalte geben. In das Gebiet der reinen β -Mischkristalle fällt auch die von FR. HEUSLER, ASTEROTH, TAKE und anderen untersuchte schmiedbare Heuslerbronze (Mn, Al, Cu = 14, 10, 76%), deren Untersuchung der Gegenstand des zweiten Teiles der vorliegenden Arbeit ist.

Der Zerfall des β -Mischkristalls.

Der binäre Al-Cu- β -Mischkristall erleidet bei 540° einen eutektoiden Zerfall. In gleicher Weise wird auch der ternäre β -Mischkristall aufgespalten, doch erfolgt hier die Reaktion nicht bei konstanter Temperatur, sondern in einem Temperaturintervall. Die eine Komponente des entsprechenden Eutektoids ist der ternäre α -Mischkristall, die andere eine ternäre Kristallart, die der aluminiumreichen Komponente γ des binären Eutektoids entspricht. Da der γ -Mischkristall seinerseits Umkristallisationen erleidet, die auch im binären System durch die neuesten Untersuchungen von STOCKDALE noch nicht hinreichend geklärt sind, wurde auf eine genauere Bestimmung der entsprechenden ternären Kristallart verzichtet.

Von wesentlicher Bedeutung ist nun die Beobachtung, daß die eutektoide Aufspaltung des ternären β -Mischkristalles außerordentlich langsam verläuft. Das soll im zweiten Teil durch die Ergebnisse einer genauen thermischen Analyse bewiesen werden. Zunächst seien die mikroskopischen Befunde herangezogen, um den Zerfall des

¹⁾ Vgl. G. TAMMANN, Lehrbuch der heterogenen Gleichgewichte. Braunschweig 1924, S. 283.

β -Mischkristalles zu zeigen. In den Schnittdiagrammen I und II ist dieser Vorgang angedeutet.

Der Zustandsraum der ternären β -Mischkristalle verkleinert sich mit sinkender Temperatur. Längs der Fläche der primären Ausscheidung der ternären α -Mischkristalle, die in den beiden Schnitten durch die Linie BP geschnitten wird, scheiden sich aus den β -Mischkristallen α -Mischkristalle aus (Figg. 2 und 6, Tafel 1). Längs der Linie PP_1P_2 schneidet die primäre Ausscheidungsfläche der α -Mischkristalle die der γ -Mischkristalle (die Figg. 3 und 4, Tafel 1 zeigen in einer Grundmasse von β -Mischkristallen primäre Ausscheidung von γ -Mischkristallen), und es gehen von dieser Linie die Flächen der sekundären Ausscheidung aus, die den Zustandsraum einschließen, in dem die drei Kristallarten α , β und γ nebeneinander beständig sind (Fig. 7, Tafel 1). Bei Temperaturen unterhalb der Linien O_1Q_1 und O_2Q_2 , die die untere Grenzfläche des Dreiphasenraumes schneiden, wird die Aufspaltung des β -Mischkristalles vollständig; um bei der schmiedbaren Heuslerbronze den Zerfall des β -Mischkristalles quantitativ zu verwirklichen, ist ein mehrwöchentliches Tempern bei 300° erforderlich (Fig. 8, Tafel 1).

Zweiter Teil.

Die Ausbildung des ferromagnetischen Zustandes.

FR. HEUSLER und F. RICHARZ¹⁾ haben das Gebiet, in dem bei den Mn-Al-Cu-Legierungen ferromagnetische Eigenschaften auftreten, abgegrenzt. Wenn man von einem bei höheren Mn- und Al-Gehalten liegenden Gebiet, in dem offenbar eine noch unbekannte Kristallart Träger der ferromagnetischen Eigenschaften ist, absieht, so fällt bei den hier betrachteten Cu-reichen Legierungen das Gebiet, in dem die Legierungen ferromagnetisch sind, mit dem Gebiet zusammen, in dem der ternäre β -Mischkristall auftritt. Es liegt daher nahe, diesen als den eigentlichen Träger der ferromagnetischen Eigenschaften anzusehen. Daß er es in der Tat ist, geht daraus hervor, daß die übrigen in diesem Bereich auftretenden Kristallarten unmagnetisch sind. Sowohl der ternäre α -Mischkristall, als auch das Zerfallsprodukt des ternären β -Mischkristalles, das Eutektoid aus $\alpha + \gamma$ -Mischkristallen, zeigen keine Einwirkung auf die Magnetnadel. Nur dem Umstand, daß der Zerfall des β -Mischkristalles, besonders im Bereich der schmiedbaren Heuslerbronze,

¹⁾ FR. HEUSLER und F. RICHARZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **61** (1908), 269.

außerordentlich langsam vor sich geht, ist es zu verdanken, daß die ferromagnetischen Eigenschaften dieser bei gewöhnlicher Temperatur instabilen Kristallart gefunden und genau untersucht werden konnten.

E. TAKE¹⁾ hat die Ausbildung des ferromagnetischen Zustandes durch Alterungsstudien an der schmiedbaren Heuslerbronze mit Hilfe des Magnetometers eingehend untersucht. Im folgenden werden die Messungen TAKE's durch eine thermische Analyse ergänzt, die in der gleichen Weise durchgeführt wurde, wie sie von G. TAMMANN und O. HEUSLER (a. a. O.) beim Gold-Kupfer angewandt worden ist. Um den Anschluß an die TAKE'schen Arbeiten zu behalten, wurde die gleiche Legierung, die auch TAKE benutzt hat, mit einer Zusammensetzung (Mn, Al, Cu = 14,0, 10,5 und 75,5%) untersucht. Sämtliche Differentialerhitzungskurven wurden von ein und demselben Schmelzregulus aufgenommen. Wie ein Vergleich mit den im ersten Teil gegebenen Diagrammen zeigt, und wie aus den Schlifffiguren 5—8, Tafel 1 zu erkennen ist, kristallisiert diese Legierung aus ihrer Schmelze in homogenen ternären β -Mischkristallen, aus denen mit sinkender Temperatur von etwa 500°²⁾ an sich ternäre α -Mischkristalle ausscheiden. In dem Intervall zwischen 460° und 380°²⁾ zerfällt der β -Mischkristall quantitativ in ein Gemisch von $\alpha + \gamma$ -Mischkristallen.

Betrachten wir zunächst die Differentialerhitzungskurve der von 700° in kaltem Wasser abgeschreckten ungealterten Legierung (Fig. 8). Gleich von Anfang an bleibt die Temperatur der Probe hinter der des Vergleichskörpers zurück.³⁾ Diese Erscheinung (a) ist erfahrungsgemäß darauf zurückzuführen, daß die Wärmekapazität der Probe größer ist als die des Vergleichskörpers.⁴⁾

Dann aber zeigt sich zwischen 100° und 110° deutlich ein Effekt (b), der auf einem wärmeverbrauchenden Vorgang beruhen muß, da die Temperaturdifferenz sprunghaft wächst. Da dieser Effekt b gerade bei 100° auftritt, so lag es nahe, zu vermuten, daß dieser Wärmeverbrauch durch Verdampfen von Wasser hervor-

¹⁾ E. TAKE, *Abh. kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl.* N. F. 8 Nr. 2 (1911).

²⁾ Bezogen auf Gleichgewichtszustände.

³⁾ Die Bezeichnung der Temperaturdifferenzordinate wurde so gewählt, daß positive Temperaturdifferenzen anzeigen, um wieviel Grad die Versuchsprobe kälter ist als die Vergleichsprobe, negative demnach, um wieviel wärmer.

⁴⁾ Die spez. Wärme der schmiedbaren Heuslerbronze haben E. DIPPEL (Diss. Marburg 1910) und W. HARTMANN (Diss. Marburg 1915) auf Veranlassung von F. RICHARZ gemessen. Vgl. auch E. TAKE, a. a. O., S. 124.

gerufen war, das vom Abschrecken her noch in den Poren der Oberfläche der Probe enthalten und durch Waschen mit Alkohol noch nicht sorgfältig genug entfernt war. Die Wiederholung des Versuches mit einer Probe, die nach dem Abschrecken in Wasser und Waschen mit Alkohol eine Stunde im Vakuumtrockenschrank bei 40° getrocknet war (Fig. 9), ergab nun aber, daß hierdurch der Effekt *b* nicht nur nicht beseitigt war, sondern sogar an Stärke noch zugenommen hatte; er ist somit auf einen Vorgang in der Legierung selbst zurückzuführen. Und dieser Vorgang ist das erstmalige Verschwinden des Ferromagnetismus, die „primäre magnetische Umwandlung“, die TAKE (a. a. O.) bei der ungealterten Probe bei 110° gefunden hat.

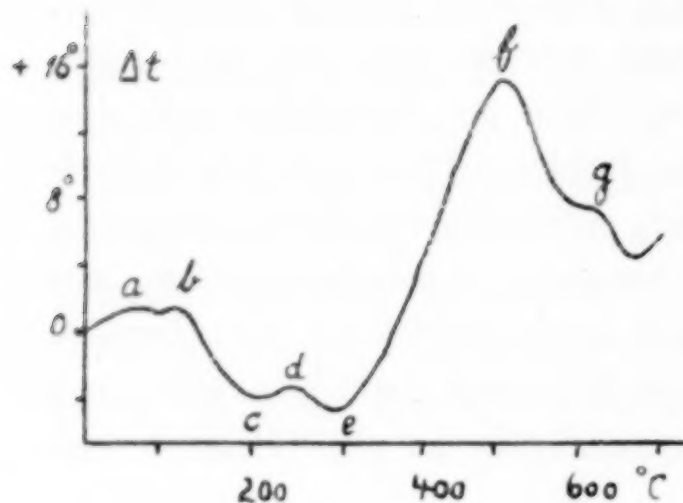


Fig. 8.
Abgeschreckt von 700° .
Ungealtert.

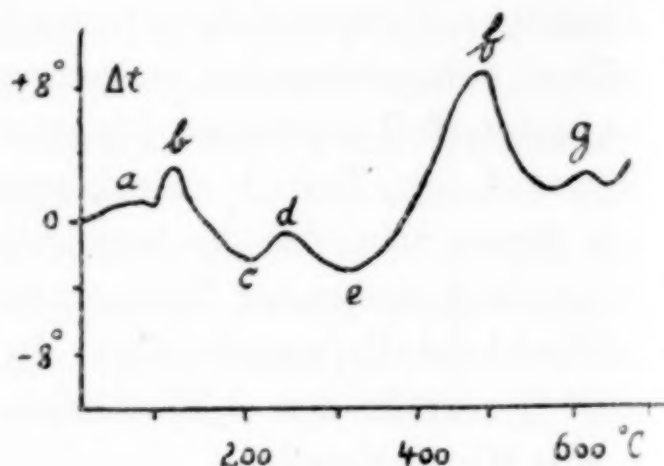


Fig. 9.
Abgeschreckt von 700° .
 1^h bei 40° gealtert.

Oberhalb 110° macht sich sodann ein Anlaßeffect bemerkbar, indem die Temperaturdifferenz stark abnimmt und bei 210° das Minimum *c* erreicht. Der Wärme entwickelnde Vorgang, der hierdurch angezeigt wird, ist leicht zu finden, es ist die erneute Ausbildung des ferromagnetischen Zustandes, die in diesem Temperaturgebiet nach den Beobachtungen TAKE's eine so große Geschwindigkeit erreicht, daß sie bei der üblichen Erhitzungsgeschwindigkeit von 7° pro 1 Minute thermisch merklich werden muß.

Von 210° an steigt die Temperaturdifferenz wieder an und erreicht ein ausgeprägtes Maximum *d* bei 250° . Der wärmeverbrauchende Vorgang, der hierdurch angezeigt wird, ist das endgültige Verschwinden des Ferromagnetismus, die „stabile magnetische Umwandlung“, die TAKE bei den bei höherer Temperatur gealterten Proben zwischen 250° und 280° gefunden hat.

Zwischen 250° und 300° (*d e*) nimmt die Temperaturdifferenz wieder ab. Ein wärmeentbindender Vorgang, der in diesem Intervall

stattfindet, ist mikroskopisch leicht nachzuweisen, es ist der Zerfall des unterhalb 300° instabilen β -Mischkristalles in das Eutektoid von $\alpha + \gamma$ -Mischkristallen (Figg. 7 und 8, Tafel 1). Dieser Vorgang setzt bereits unterhalb 250° ein, er überlagert sich den magnetischen Umwandlungsvorgängen im β -Mischkristall und wirkt bereits mit, den Anlaßeffect bc zu vergrößern. Zwischen 300° und 520° durchschreitet die Legierung den Dreiphasenraum, in dem die drei Kristallarten α , β , γ stabil nebeneinander bestehen. In diesem Intervall wird der während des Anlassens teilweise zerfallene β -Mischkristall aus seinem Zerfallsprodukt unter Wärmeverbrauch wieder zurückgebildet. Zwischen 520° und 620° ¹⁾ wird schließlich die über-

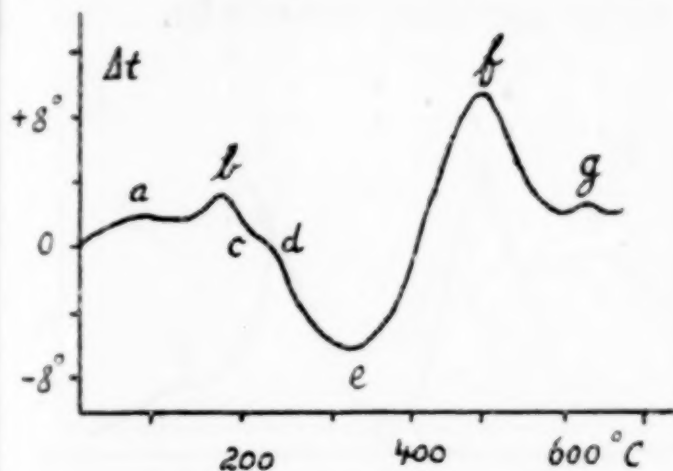


Fig. 10.

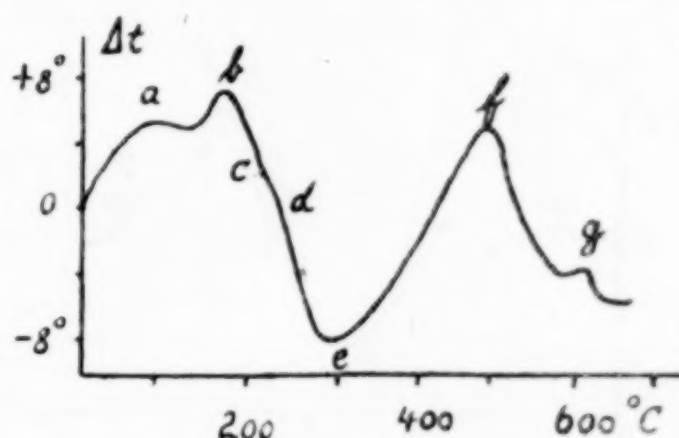
Abgeschreckt von 700° . 50^h bei 80° gealtert.

Fig. 11.

Abgeschreckt von 700° . 360^h bei 80° gealtert.

schüssige Komponente des Eutektoids, der α -Mischkristall wieder aufgelöst, was sich thermisch durch das Maximum der Temperaturdifferenz bei g bemerkbar macht.

Wir gehen nunmehr dazu über, den Einfluß der Alterung thermisch zu analysieren. Qualitativ beobachtet man auf der Differentialerhitzungskurve gealterter Proben die gleichen Effekte wie auf der der ungealterten Probe, quantitativ ergeben sich jedoch erhebliche Unterschiede.

Betrachten wir zunächst den Einfluß der Alterung bei niedrigen Temperaturen. Als Alterungstemperatur wurde hierfür mit TAKE 80° gewählt. Es wurde bereits oben erwähnt, daß durch einstündiges Altern bei 40° der Effekt der primären magnetischen Umwandlung b erheblich verstärkt und, wie man deutlich erkennt (Fig. 9), auch bereits um 10° zu höheren Temperaturen verschoben wird. Durch 50stündiges Altern bei 80° (Fig. 10) ist nun der Effekt der primären

¹⁾ Diese Temperaturen sind wesentlich höher als die Gleichgewichtstemperaturen, da die Umsetzungen sehr langsam verlaufen.

magnetischen Umwandlung weiter verstärkt, und sein Maximum b nach 175° hinaufgerückt worden. 360stündiges Altern bei 80° (Fig. 11) bringt eine weitere Verstärkung des thermischen Effektes b , sein Maximum liegt praktisch bei der gleichen Temperatur. Bemerkenswert ist nun die Wirkung der 80° -Alterung auf den magnetischen Anlaßeffekt c und die entsprechende stabile magnetische Umwandlung d . Beide werden durch die Verstärkung der primären magnetischen Umwandlung außerordentlich geschwächt. Nach 50stündiger Alterung sind sie zwar noch deutlich ausgeprägt, nach 360stündiger Alterung hingegen nur noch schwach angedeutet. Die thermischen Effekte des Zerfalls und der Rückbildung des β -Mischkristalles efg werden durch die Alterung bei 80° nicht merklich beeinflusst.

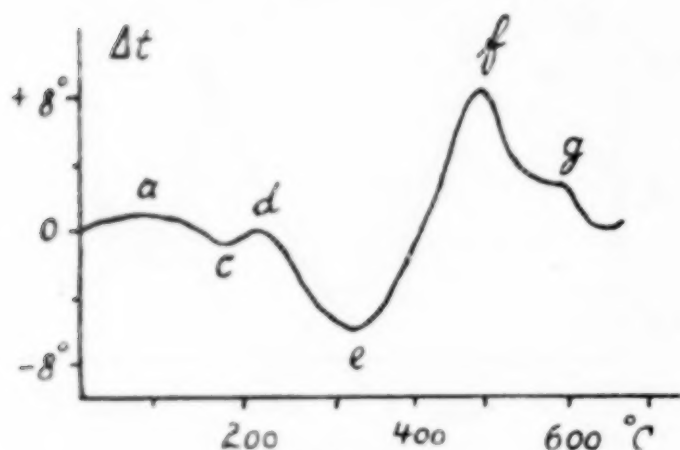


Fig. 12.

Abgeschreckt von 700° .
 $\frac{1}{2}^h$ bei 184° gealtert.

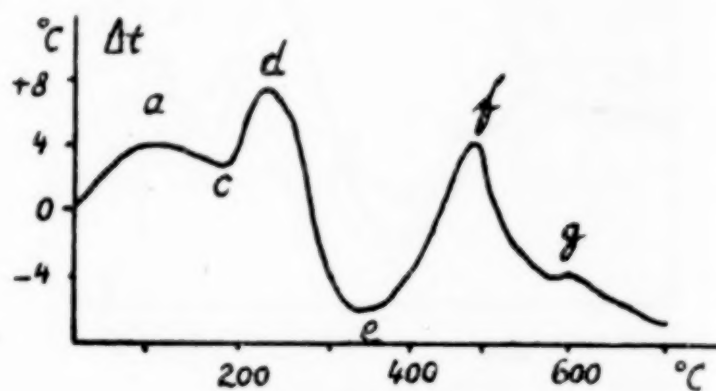


Fig. 13.

Abgeschreckt von 700° .
 15^h bei 184° gealtert.

Bei höheren Temperaturen geht, wie auch TAKE gezeigt hat, die Ausbildung des ferromagnetischen Zustandes mit erheblich größerer Geschwindigkeit vor sich. Nach einhalbstündiger Alterung bei 184° ist der thermische Effekt der magnetischen Umwandlung schon sehr stark ausgebildet (Fig. 12) und sein Maximum d liegt bereits bei 220° . Von einer primären magnetischen Umwandlung ist nichts mehr festzustellen, sie ist bereits in die stabile übergegangen. Durch 15- bzw. 250 stündiges Altern bei 184° (Fig. 13 und 14) tritt nun ein ganz enormes Anwachsen des thermischen Effektes der magnetischen Umwandlung ein, zugleich verschiebt sich sein Maximum d zu einer noch etwas höheren Temperatur, 240 bzw. 245° . Auffallend ist bei diesen Kurven die Verkleinerung des thermischen Effektes der Rückbildung des β -Mischkristalles. Offenbar ist beim Anlassen der Zerfall weniger weit gegangen; man kann dies vielleicht darauf zurückführen, daß im ferromagnetischen Zustand der β -Mischkristall noch weniger Neigung zum Zerfall hat als im unmagnetischen Zustande.

Altert man nun bei noch höheren Temperaturen, so erreicht der thermische Effekt der magnetischen Umwandlung sehr rasch ein Maximum und wird dann allmählich schwächer. Gleichzeitig beobachtet man mikroskopisch die fortschreitende eutektoide Aufspaltung des β -Mischkristalles. Zweifellos geht daraus hervor, daß die ferromagnetischen Eigenschaften an das Vorhandensein des instabilen ternären β -Mischkristalles gebunden sind. Um darin sicher zu gehen, wurde versucht, den β -Mischkristall quantitativ zum Zerfall zu bringen, um zu sehen, ob dann der thermische Effekt der magnetischen Umwandlung völlig verschwindet.

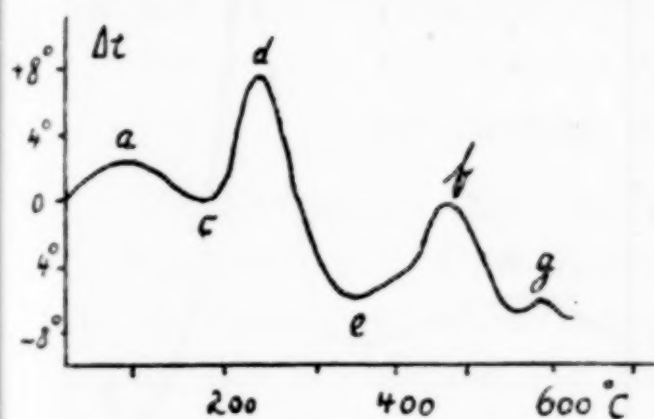


Fig. 14.

Abgeschreckt von 700°.
250^h bei 184° gealtert.

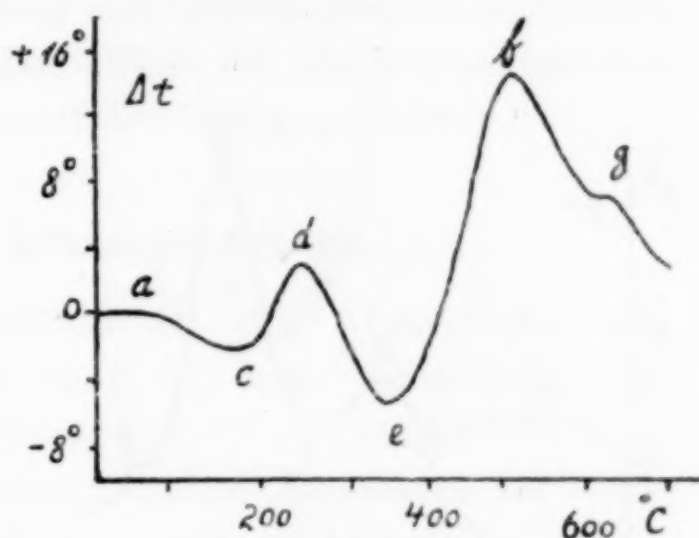


Fig. 15.

Im Ofen langsam erkaltet.

TAKE hat bereits festgestellt, daß beim Altern bei höheren Temperaturen die Magnetisierbarkeit ein Maximum durchschreitet und dann allmählich abnimmt. Einen gänzlich unmagnetischen Zustand hat er jedoch innerhalb der angewendeten Alterungsdauer nicht erreicht. Zunächst wurde nun versucht, durch immer langsamere Abkühlung den Zerfall zu vervollständigen. Fig. 15 zeigt die Differentialerhitzungskurve einer mit der gewöhnlichen Abkühlungsgeschwindigkeit von 10—3° pro 1 Minute im Ofen erkalteten Probe. Vergleicht man diese Kurve mit der der abgeschreckten und 250 Stunden bei 184° gealterten Probe (Fig. 14), so erkennt man, daß der thermische Effekt der magnetischen Umwandlung an Stärke abgenommen hat, sein Maximum d jedoch um 5° zu höheren Temperaturen verschoben ist. Ganz erheblich verstärkt ist der Effekt der Rückbildung des β -Mischkristalles aus seinem Zerfallsprodukt. Diese thermischen Befunde stehen in völligem Einklang mit den Ergebnissen TAKE's, der festgestellt hat, daß die Magnetisierbarkeit langsam gekühlter Proben kleiner ist als die abgeschreckter Proben,

die durch Altern bei niedrigen Temperaturen in den Zustand höchster Magnetisierbarkeit gebracht wurden, und daß sie sich auch durch Altern bei niedrigen Temperaturen nicht mehr viel steigern läßt.

Fig. 16 zeigt nun die Kurve, die von einer äußerst langsam gekühlten Probe erhalten wurde. Die Temperatur hatte zunächst das Intervall von $400-300^{\circ}$ in 24 Stunden durchschritten und alsdann das Intervall von $300-200^{\circ}$ in 100 Stunden. Hier zeigt sich nun eine bedeutende Verkleinerung des thermischen Effektes der magnetischen Umwandlung, sein Maximum d ist auf 290° hinaufgerückt. Zugleich ist der durch den Zerfall des β -Mischkristalles

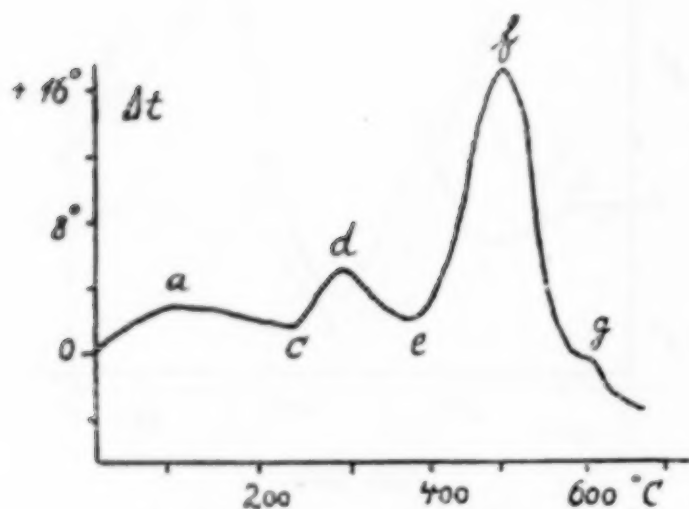


Fig. 16.

24^h von 400° bis 300° gealtert,
100^h von 300° bis 200° gealtert.

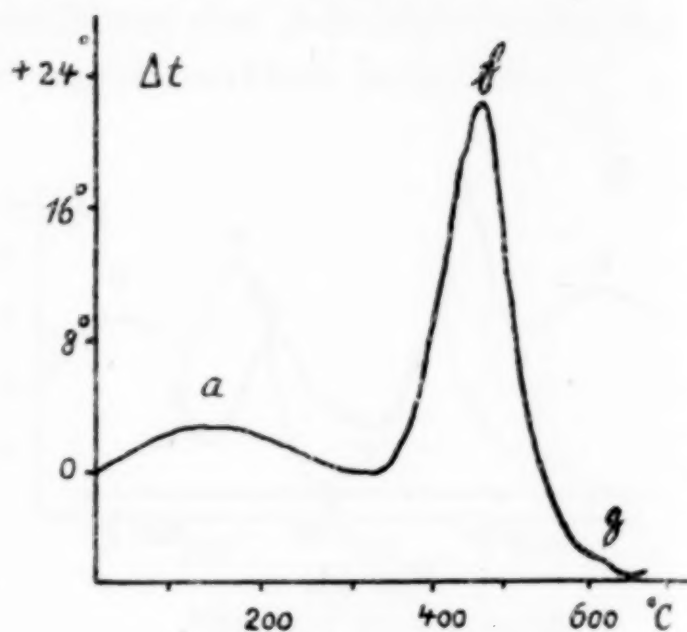


Fig. 17.

Abgeschreckt von 700° .
1000^h bei 300° , 50^h bei 230° gealtert.

hervorgerufene Anlaßeffect e ganz schwach geworden, der Effect der Zurückbildung des β -Mischkristalles hingegen wesentlich gewachsen. Das bei dieser Kurve bei 290° gefundene Maximum d des Effectes der magnetischen Umwandlung liegt bei einer um 10° höheren Temperatur als der höchste magnetische Umwandlungspunkt, den TAKE gemessen hat. Auf einen kleinen Irrtum TAKE's sei hierbei aufmerksam gemacht. TAKE nahm an, daß durch Altern oberhalb des höchsten stabilen Umwandlungspunktes die stabile magnetische Umwandlung wieder allmählich zu niedrigen Temperaturen verschoben werde. Es ist ihm entgangen, daß der magnetische Zustand, den er an seinen Proben gemessen hat, sich nicht während dieser Alterung, sondern erst während der nachfolgenden langsamen Abkühlung ausgebildet hat. Hätte er seine Proben abgeschreckt, so hätte er sie in dem unmagnetischen Zustand erhalten. Die Differentialerhitzungskurve

einer von 350° abgeschreckten, nicht zu lange bei dieser Temperatur gealterten Probe ist identisch mit der in Fig. 8 wiedergegebenen einer von 700° abgeschreckten Probe. Es ist hiermit also zum ersten Male ein magnetisches Material gefunden, bei dem sich die magnetische Umwandlung (Curiepunkt) durch Abschrecken überspringen läßt, worauf bereits FR. HEUSLER aufmerksam gemacht hat (a. a. O.).

Die Fig. 17 zeigt schließlich, daß es durch 1000stündiges Altern bei 300° — die nachfolgende 50stündige Alterung bei 230° hatte nur den Zweck, etwa noch vorhandene β -Mischkristalle in den ferromagnetischen Zustand überzuführen — gelungen ist, den thermischen Effekt der magnetischen Umwandlung vollkommen zum Verschwinden zu bringen. Als einziger thermischer Effekt ist, stark angewachsen, der der Rückbildung des β -Mischkristalles übrig geblieben.

Zur Deutung der Alterungsvorgänge.

FR. HEUSLER¹⁾ hat im Anschluß an die Abhandlung von G. TAMMANN und OTTO HEUSLER (a. a. O.) über Umwandlungen, die in homogener anisotroper Phase ohne Umkristallisation verlaufen, die Ausbildung des ferromagnetischen Zustandes als einen in homogener, fester Lösung (und zwar, wie wir nunmehr wissen, dem β -Mischkristall) vor sich gehenden Vorgang der Assoziation unverbundener Atome zu ferromagnetischen Molekülen aufgefaßt, und entsprechend die magnetische Umwandlung als Dissoziationsvorgang. Bei der ungealterten bzw. wenig gealterten Probe tritt somit die primäre magnetische Umwandlung oder mit anderen Worten, die Dissoziation der ferromagnetischen Moleküle unterhalb des Temperaturgebietes ein, in dem bei der gewöhnlichen Erhitzungsgeschwindigkeit die Assoziation der magnetischen Moleküle thermisch merklich wird. Diese sehr merkwürdige Erscheinung läßt sich so deuten, daß die Dissoziationsgeschwindigkeit der ferromagnetischen Moleküle bedeutend größer ist, als die Assoziationsgeschwindigkeit, was ja sehr einleuchtend ist, da bei der Dissoziation die Atome nur ihre Gitterpunkte zu verlassen brauchen, bei der Assoziation hingegen sich drei verschiedene Atomarten durch den Vorgang des Platzwechsels zu einem Molekül zusammenfinden müssen. Daß die Atome bei der Assoziation sich zu einer regelmäßigen Verteilung im Gitter zusammenfinden und daß bei der Dissoziation umgekehrt

¹⁾ FR. HEUSLER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 159.

die regelmäßige Verteilung wieder in die regellose übergeht, ist an dem analogen Beispiel des AuCu_3 neuerdings von C. H. JOHANSSON und J. O. LINDE¹⁾ auf röntgenographischem Wege gefunden worden; G. TAMMANN und O. HEUSLER (a. a. O.) haben gezeigt, daß die Dissoziation dieser Verbindung ebenfalls in homogener anisotroper Phase vor sich geht.²⁾

Wieso es aber überhaupt möglich ist, daß in einem Temperaturgebiet, in dem an sich die Verbindung das stabilere Produkt ist — denn auch bei den niedrigen Temperaturen, bei denen die primäre magnetische Umwandlung eintritt, geht nach TAKE bei längerer Alterung die Bildung der magnetischen Moleküle wieder vor sich — doch zunächst eine Dissoziation, der anfangs nur in geringer Menge vorhandenen ferromagnetischen Moleküle eintritt, das kann man sich wiederum am Beispiel des AuCu_3 klarmachen.

KURNAKOW, ZEMCZUSNY und ZASEDATELEV³⁾ haben gefunden, daß der Temperaturbereich der Dissoziation von AuCu_3 durch Zusatz von überschüssigem Gold wie auch Cu stark erniedrigt wird. In gleicher Weise wird man sich vorstellen können, daß auch bei den ferromagnetischen Mangan-Aluminium-Kupfermolekülen überschüssige Mn-, Cu- oder Al-Atome die Umwandlungstemperatur herabsetzen. Nun geht die Vereinigung der Atome zu der Verbindung im letzteren Falle außerordentlich langsam vor sich. Diejenigen Atome aber, welche sich noch nicht verbunden haben, werden alle mit in dem Sinne wirken, daß die Dissoziationstemperatur der bereits gebildeten Moleküle herabgesetzt wird. Durch diese Vorstellung

¹⁾ C. H. JOHANSSON und J. O. LINDE, *Ann. d. Phys.* [4] 78 (1926), 439; [4] 82 (1927), 449.

²⁾ Anm. bei der Korrektur: In einer inzwischen erschienenen Abhandlung erörtert C. H. JOHANSSON [*Ann. d. Phys.* 84 (1927), 976] den Dissoziationsvorgang von AuCu_3 näher. Er bespricht dann auch die analoge Umwandlung im β -Messing, gibt jedoch für diese eine grundsätzlich andere Deutung. Es ist aber wohl naheliegend, diesen Vorgang in der gleichen Weise zu deuten, wie beim AuCu_3 . Ein Weg, diese Frage experimentell zu erklären, dürfte vielleicht durch den Hinweis gegeben sein, daß das Mn-haltige β -Messing ferromagnetisch ist [vgl. O. HEUSLER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 159 (1926), 53]. Es sei hierzu nachträglich mitgeteilt, daß bei dem ternären β -Mn-Cu-Zn-Mischkristall die β -Umwandlung sich durch Abschrecken überspringen läßt, so daß das von JOHANSSON angeführte Argument, daß die Geschwindigkeit der β -Umwandlung außerordentlich groß ist, an Bedeutung für die Einführung einer neuen Deutung dieses Vorganges verliert.

³⁾ *Journ. Inst. Metals* 155 (1916), 305.

wird nicht allein das Eintreten der primären magnetischen Umwandlung verständlich, sondern auch die Tatsache, daß mit zunehmender Alterung der primäre magnetische Umwandlungspunkt zu höheren Temperaturen verschoben wird, wie TAKE beobachtet hat und wie die thermische Analyse bestätigt. Denn mit fortschreitender Alterung nimmt die Menge der magnetischen Moleküle zu und die der dissoziierten Atome, die nach Art eines indifferenten Lösungsmittels dissoziierend wirken, ab. Schwierig bleibt aber dabei immer noch, zu erklären, wieso bei Temperaturen oberhalb des primären magnetischen Umwandlungspunktes eine Zunahme der Magnetisierbarkeit, also Assoziation, eintreten kann. Man muß hier wohl die Vorstellung zu Hilfe nehmen, daß, obwohl die dissoziierten Atome weiter dissoziierend wirken, doch an einzelnen Stellen im Kristall Assoziation der unverbundenen Atome zu Molekülen stattfindet, und zwar in so hoher Konzentration, daß an diesen Stellen die Dissoziations Temperatur bereits oberhalb der Alterungstemperatur liegt, oder mit anderen Worten, daß der Übergang der Atome im Kristallgitter aus dem regellos verteilten Zustand in den an sich stabileren Zustand der regelmäßigen Verteilung spontan an einzelnen Stellen stattfindet und daß die so entstandenen „Keime“ in analoger Weise wie ein Kristallkeim im heterogenen System auf die umgebenden Atome ordnend wirken. Diese „Ordnungskeime“ experimentell nachzuweisen, wird sehr schwierig sein, da sie sich ja in homogener Phase bilden. Das Schliffbild der bei einer Temperatur oberhalb des primären magnetischen Umwandlungspunktes (200°) gealterter Probe unterscheidet sich nicht von dem der ungealterten oder bei Temperaturen unterhalb des primären magnetischen Umwandlungspunktes gealterten, abgeschreckten Probe (Fig. 5, Tafel 1).

Zum Schluß seien noch einige Bemerkungen über die stöchiometrische Zusammensetzung der ferromagnetischen Verbindung angefügt. Wenn man annimmt, daß analog wie bei der binären Verbindung AuCu_3 auch hier die Legierung mit der stöchiometrischen Zusammensetzung der Verbindung das höchste Dissoziationsintervall aufweist, so könnte man durch Ermittlung dieses Maximums die Zusammensetzung der magnetischen Moleküle festlegen. Daß in der Tat mit steigendem Mangangehalt der magnetische Umwandlungspunkt zu höheren Temperaturen steigt, hat FR. HEUSLER bereits 1901 (a. a. O.) gefunden. Es ergibt sich nun praktisch die Schwierigkeit, daß mit steigendem Mangangehalt der magnetische Umwandlungspunkt in das Temperaturgebiet hinaufrückt, in dem der Zerfall

des β -Mischkristalles größere Geschwindigkeit erreicht. Da die Vorgänge beim Altern an den höher manganhaltigen Legierungen noch nicht so eingehend magnetometrisch untersucht sind, gelang es nicht, die bei diesen erhaltenen, teilweise äußerst verwickelten Differentialerhitzungskurven zu deuten.

Der Vorgang der magnetischen und mechanischen Härtung der schmiedbaren Heuslerbronze macht sich thermisch nicht bemerkbar. Über diesen von TAKE an der Änderung der magnetischen Eigenschaften entdeckten und von FR. HEUSLER hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften untersuchten Effekt wird mein Vater an dieser Stelle näher berichten.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie; z. Z. Mannheim.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Januar 1928.

Entropie verdünnter Lösungen.

VON A. LANDÉ.

Um die Entropiefunktion einer verdünnten Lösung zu berechnen, denkt PLANCK¹⁾ sich die Lösung auf so hohe Temperatur und so kleinen Druck gebracht, daß die Lösung den idealen Gaszustand annimmt. Während dieses Gedankenexperimentes sollen die Molzahlen der einzelnen Komponenten erhalten bleiben; es müssen daher labile Zustände durchlaufen werden, da bei Durchlaufung stabiler Zustände sich mit p und T auch die Molzahlen infolge von Dissoziationen ändern werden. Obwohl der Erfolg dem PLANCKschen Gedanken recht gibt, wird doch gewöhnlich die Entropiefunktion verdünnter Lösungen nicht auf jene Umwandlung in einen (labilen) idealen Gaszustand mit geänderten p - T -Werten, sondern auf ideale Gaseigenschaften der gelösten Stoffe selbst bei festgehaltenen p - T -Werten gestützt. Die folgende Ableitung weicht nur methodisch etwas von bekannten Überlegungen ab.²⁾

Nach PLANCK hat die Entropie einer sehr verdünnten Lösung von $n_1, n_2 \dots$ Molen gelöster Stoffe in n_0 Molen Lösungsmittel die Form

$$S = n_0 s_0 + n_1 s_1 + n_2 s_2 + \dots + C(n_0, n_1, n_2 \dots). \quad (1)$$

Die $s_0 s_1 s_2 \dots$ bedeuten dabei gewisse Funktionen von p und T , nicht von $n_0 n_1 n_2 \dots$, dagegen bedeutet C eine Funktion von $n_0 n_1 n_2 \dots$, nicht von p und T . n_0 soll groß gegen $n_1 + n_2 + \dots$ sein. Gesucht wird die Form der Funktion C .

Wir betrachten drei Zustände, alle bei gleicher Temperatur T und gleichem Gesamtdruck p .

I. In einem Volumen V liegen die Molzahlen $n_0 n_1 n_2 \dots$, der Druck ist $p = p_0 + p_1 + p_2 + \dots$ und die Entropie ist durch Gl. (1) dargestellt.

¹⁾ M. PLANCK, Vorlesungen über Thermodynamik. Siehe auch CL. SCHÄFER, Theoretische Physik II, Bd. 1.

²⁾ Siehe z. B. VAN LAAR und LORENZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **145** (1925), 239.

II. In einem Volumen V' liegen n_0' Mol reinen Lösungsmittels, aber keine gelösten Stoffe, d. h. $n_1' = 0$, $n_2' = 0 \dots$. Die Entropie in V' ist somit

$$S' = n_0' s_0 + 0 + 0 + \dots + C(n_0', 0, 0 \dots). \quad (2)$$

III. Man mische jetzt den Inhalt von V und V' und erhält im Volumen $V'' = V + V'$ die Molzahlen $n_0'' = n_0 + n_0'$, $n_1'' = n_1 + 0$, $n_2'' = n_2 + 0 \dots$ und daher die Entropie

$$S'' = (n_0 + n_0') s_0 + n_1 s_1 + n_2 s_2 + \dots + C(n_0 + n_0', n_1, n_2 \dots) \quad (3)$$

Andererseits ist die Entropie S'' gleich der Summe der Einzelentropien $S + S'$ vermehrt um einen Betrag, der durch Diffusion beim Herabsinken der osmotischen Drucke p_1 auf p_1'' , p_2 auf $p_2'' \dots$ zustandekommt. Folgen die osmotischen Drucke den idealen Gasgesetzen, so ist jener Zusatz gleich

$$-n_1 R \log(p_1''/p_1) - n_2 R \log(p_2''/p_2) - \dots$$

und man erhält als Gegenstück zu Gl. (3)

$$S'' = S + S' - n_1 R \log(p_1''/p_1) - n_2 R \log(p_2''/p_2) - \dots \quad (4)$$

Setzt man hierin für S und S' die Werte Gl. (1) und (2) ein, so folgt aus der Gleichsetzung von Gl. (3) und (4)

$$\left. \begin{aligned} C(n_0, n_1, n_2 \dots) + C(n_0', 0, 0 \dots) - C(n_0 + n_0', n_1, n_2 \dots) \\ = n_1 R \log(p_1''/p_1) + n_2 R \log(p_2''/p_2) + \dots \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Die rechte Seite dieser Gleichung formen wir um; es ist

$$\begin{aligned} n_1 R \log(p_1''/p_1) &= n_1 R \log\left(\frac{p_1''}{p} \cdot \frac{p}{p_1}\right) = n_1 R \log\left(\frac{c_1''}{c_1}\right) \\ &= n_1 R \log c_1'' - n_1 R \log c_1 = n_1'' R \log c_1'' - n_1 R \log c_1 \end{aligned}$$

usw. mit den Konzentrationen c . Hier dürfen wir rechts die Größe $0 = -n_0' \log c_0'$ hinzuaddieren (es ist $c_0' = 1$, also $\log c_0' = 0$) und auch die Größen $0 = -n_1' \log c_1'$ usw., da ja $n_1' = 0$ usw. ist. Schließlich dürfen wir rechts die Größe $0 = -n_0 \log c_0 + n_0'' \log c_0''$ hinzuaddieren¹⁾; die rechte Seite von Gl. (5) schreibt sich dann in der Form

¹⁾ Es ist $n_0'' \log c_0'' = n_0 \log c_0$, denn man kann dafür auch schreiben

$$(n_0 + n_0') \log\left(\frac{n_0 + n_0'}{n_0 + n_0' + n_1 + \dots}\right) = n_0 \log\left(\frac{n_0}{n_0 + n_1 + \dots}\right),$$

oder in 1. Näherung

$$(n_0 + n_0') \log\left(1 - \frac{n_1 + \dots}{n_0 + n_0' + n_1 + \dots}\right) = n_0 \log\left(1 - \frac{n_1 + \dots}{n_0 + n_1 + \dots}\right)$$

$$\begin{aligned}
& -R (n_0 \log c_0 + n_1 \log c_1 + n_2 \log c_2 \dots) \\
& -R (n_0' \log c_0' + n_1' \log c_1' + n_2' \log c_2' \dots) \\
& + R (n_0'' \log c_0'' + n_1'' \log c_1'' + n_2'' \log c_2'' \dots).
\end{aligned}$$

Die linke Seite von Gl. (5) können wir auch in der Form

$$C(n_0, n_1, n_2 \dots) + C(n_0' n_1' n_2' \dots) - C(n_0'' n_1'' n_2'' \dots)$$

schreiben; Gleichsetzung der rechten und linken Seite ergibt dann, daß C die Form

$$C(n_0 n_1 n_2 \dots) = -R (n_0 \log c_0 + n_1 \log c_1 + n_2 \log c_2 \dots) \quad (6)$$

haben muß, womit die gestellte Frage nach der Funktionsform von C gelöst ist. Gl. (6) stimmt überein mit PLANCK's Ergebnis. Die Entropie der verdünnten Lösung heißt schließlich

$$S = n_0 (s_0 - R \log c_0) + n_1 (s_1 - R \log c_1) + \dots$$

in bekannter Weise.

und wegen der Reihenentwicklung $\log(1 - \delta) = -\delta - \dots$

$$-(n_0 + n_0') \cdot \frac{(n_1 + \dots)}{(n_0 + n_0' + n_1 + \dots)} = -n_0 \frac{(n_1 + \dots)}{(n_0 + n_1 + \dots)}$$

und in derselben Näherung schließlich

$$-(n_1 + \dots) \left(1 - \frac{n_1 + \dots}{n_0 + n_0'}\right) = -(n_1 + \dots) \left(1 - \frac{n_1 + \dots}{n_0}\right),$$

eine Gleichung, die bei Vernachlässigung von Quadraten $(n_1 + \dots)^2$ übergeht in die Identität

$$-(n_1 + \dots) = -(n_1 + \dots).$$

Tübingen, Physikalisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 4. Februar 1928.

Über vergütbare Mangankupferlegierungen.

VON FR. HEUSLER.

(Mit einem Anhang: Über die Abhängigkeit von Härte und elektrischem Leitvermögen von Alterungstemperatur und Zeit von E. DÖNNES.)

Mit 8 Figuren im Text und 2 Tafeln.

Als ich im Jahre 1905 eine walzbare Legierung von Mangan (etwa 14⁰/₀), Aluminium (9—10⁰/₀) und Kupfer gefunden und ihre magnetischen und mechanischen Eigenschaften zunächst nur flüchtig untersucht hatte, machte ich der Gesellschaft zur Beförderung der ges. Naturwissenschaften zu Marburg a. L. davon mit dem Bemerken Mitteilung¹⁾, daß damit ein für das Studium der Umwandlungserscheinungen besonders geeignetes Material gefunden sei. In der Tat stellte durch Abschrecken bei 600⁰ und nachfolgendes Altern ASTEROTH²⁾ zum erstenmal ein hysteresisfreies magnetisches Material her, welches dann TAKE³⁾ in einer ausgezeichneten umfangreichen Arbeit in ein solches von unerhörter magnetischer Härte umzuwandeln lehrte. Ich konnte, da mir schon seit jener ersten Entdeckung bekannt war, daß die mechanische Härte der Legierung stark davon abhängt, ob man sie schnell oder langsamer von Rotglut erkalten läßt, alsbald zeigen, daß das Verfahren TAKE's, die Legierung durch Erhitzen auf Temperaturen unterhalb 260⁰ zu altern, dieselbe nicht nur magnetisch, sondern auch mechanisch zu härten⁴⁾ erlaubt.

Ich habe sodann mit W. BENTHAUS systematische Untersuchungen unternommen, um ähnliche härtbare Legierungen zu finden. Denn die genannte Legierung war auch in weichem Zustand zu hart, um eine größere praktische Bedeutung zu gewinnen, wenn auch die Härte und Schneidfähigkeit der gehärteten Legierung damals eine

¹⁾ FR. HEUSLER, *Sitzungsberichte Ges. z. Bef. d. ges. Naturw.* Marburg 1905. S. 98.

²⁾ PAUL ASTEROTH, *Verhandl. Deutschen Physikal. Ges.* 10 (1908), 21.

³⁾ E. TAKE, *Abhandl. d. Kgl. Ges. d. Wiss. zu Göttingen, math.-phys. Kl.*, N. F. 8 (1911), Heft 2; vgl. auch *Verhandl. Deutsch. Phys. Ges.* 12 (1910), 1059; *Naturwiss. Rundschau* 26 (1911), 505, 521 und *Phys. Zeitschr.* 13 (1912), 897 sowie *Transact. of the Faraday Soc.* VIII (1912), Teil 1.

⁴⁾ Die betr. Notiz wurde im April 1912 bei der Deutschen Physikalischen Ges. hinterlegt und 1922 in der *Z. Physik* 10, 403 abgedruckt.

Reihe von Jahren eine Solinger Firma veranlaßten, daraus Obstmesser herzustellen. Diese Versuche ergaben, daß man den Mangan-gehalt von 14 auf etwa 4—5% herabsetzen mußte, um ein Material zu erhalten, welches günstigere Eigenschaften zeigte. Härten ließ sich diese nicht mehr ferromagnetische Legierung ganz so wie die erstere. Die folgende Tabelle¹⁾ gibt eine Übersicht über die mechanischen Eigenschaften.

Gehalt an		Zustand	Proportio- nalitätsgrenze kg/mm ²	Zugfestigkeit kg/mm ²	Dehnung %	Kugeldruck- härte nach MARTENS- HEYNS <i>P</i> 0,05
Mn	Al					
5%	9%	gewalzt, weich	29	74	15	170
		„ gehärtet	49	75	16	202
13%	9%	gewalzt, weich		66	21,5	330
		gewalzt, 20St. bei 195° ge- altert		75	9	
		gewalzt, 10St. bei 220° ge- altert		96	0,5	570

Wie man sieht, sind diese vergütbaren Legierungen von Mangan, Aluminium und Kupfer fast gleichzeitig mit dem Duralamin entstanden, und wenn sie nicht früher der Allgemeinheit bekannt gegeben wurden, so trägt daran der Ausbruch des Krieges die Schuld, dem mein ausgezeichnete Mitarbeiter W. BENTHAUS schon 1914 zum Opfer fiel. Aber noch im Juli 1914 konnten wir das elegante Verfahren von G. TAMMANN²⁾, den Entglasungspunkt von Glas durch Erwärmen im Temperaturgefälle zu ermitteln, auf Metalllegierungen übertragen. So lernten wir damals zuerst alle die Kristallarten kennen, welche Mangan-Aluminium-Kupferlegierungen der oben erwähnten Zusammensetzung bei Temperaturen von 20° bis 600° bilden können. Und wir stellten insbesondere fest, daß sowohl Legierungen, die nur Mangan und Kupfer enthalten, wie auch Kupferlegierungen von 5—15% Mangan und nur 4—5% Aluminium bei all diesen Temperaturen nur die eine ihnen eigentümliche Kristallart (α) enthalten, also niemals vergütet werden können. Das Verfahren lehrt gleichzeitig die Härte und — wenigstens qualitativ — das magnetische Verhalten der einzelnen Abschnitte der abgeschreckten Versuchsstäbe kennen.

¹⁾ Werkstoffhandbuch der Nichteisenmetalle. Berlin 1927. F. 9/10.

²⁾ G. TAMMANN, *Z. anorg. Chem.* 87 (1914), 248.

Neuere Untersuchungen haben dann ergeben, daß auch Legierungen von Mangan, Silicium und Kupfer vergütbar sind, sofern ihr Mangangehalt etwa 2% und ihr Siliciumgehalt etwa 1% übersteigt. Ich freue mich, das gerade an dieser Stelle, als der wohl älteste Mitarbeiter¹⁾ von RICHARD LORENZ, bekannt zu geben, da dieser es war, der in einer Unterhaltung mit mir im Jahre 1916 die Anregung gab, neben Legierungen von Mangan und Kupfer und von Silicium und Kupfer auch die ternären Legierungen darzustellen.²⁾ Ebenso wie bei den härtbaren Legierungen von Mangan, Aluminium und Kupfer ist es auch bei den Mangan-Silicium-Kupferlegierungen keineswegs nötig, sie nach dem Guß oder nach dem Walzen erst auszuglühen und dann abzuschrecken. Sogar in Sand gegossenen Formguß, wie er auf meinen Vorschlag bereits seit Jahren mit Erfolg zur Herstellung von Walzwerkslagerschalen benutzt wird, kann man härten durch unmittelbares Altern des Gusses bei der seiner Zusammensetzung entsprechenden bestgeeigneten Temperatur. So wurden die folgenden Werte ermittelt:

Isimaformguß mit			$P_{0,05}$		$P_{0,05}$
12% Mn	3% Si	Sandguß	138		—
		desgl. gehärtet	287		—
8	2	Sandguß	120		—
		desgl. gehärtet	160		—
6	1,5		—	Kokillenguß	125
			—	desgl. gehärtet	172
5	1,2	Sandguß	88	Kokillenguß	114
		desgl. gehärtet	110	desgl. gehärtet	142

Für gewalzte Isimabronzen wurden folgende Werte ermittelt:

	Zugfestigkeit	Dehnung	Kugeldruckhärte
5% Mn 2% Si	50	38	122
desgl. gehärtet	54	24	162
15% Mn 2% Si	53	22	127
desgl. gehärtet	75	11	228

Hiernach zeigen diese niemals ferromagnetischen Legierungen von Mangan, Silicium und Kupfer trotzdem beim Erhitzen auf die bei etwa 300—350° liegenden Härtungstemperaturen ein den analogen Aluminiumlegierungen durchaus ähnliches Verhalten, das z. B. auch durch eine mit der Härtung parallel laufenden Zunahme des elektrischen Leitvermögens³⁾ charakterisiert wird.

¹⁾ RICH. LORENZ UND FR. HEUSLER, *Z. anorg. Chem.* **3** (1893), 225, Über die Flüchtigkeit des Mangans.

²⁾ Isabellenhütte, G. m. b. H., D.R.P. 303864 (1917) sowie verschiedene Auslandspatente; die Legierungen sind als „Isimabronzen“ im Handel.

³⁾ FR. HEUSLER, *Z. Physik* **10** (1922), 404.

Um die Abhängigkeit von Härte und Leitvermögen von Zeit und Alterungstemperatur kennenzulernen und damit einen Anschluß an die magnetischen Messungen TAKE's an der ferromagnetischen aus 13—14% Mangan und 9—10% Aluminium bestehenden gewalzten Legierung zu gewinnen, hat E. DÖNNGES in meinem Laboratorium die im Anhang zu dieser Abhandlung mitgeteilten Kurven aufgenommen. Es fehlen noch für die Legierungen von Mangan, Silicium und Kupfer die Schmelzdiagramme. Für Mangan-Aluminium-Kupfer sind diese der vorstehenden Arbeit meines Sohnes OTTO HEUSLER zu entnehmen und damit sind die Arbeiten über Mangan-Aluminium-Kupfer zu einem gewissen Abschluß gebracht. Was hier im wesentlichen noch fehlt, das sind die Röntgenaufnahmen. Zwar sind solche von LEIV HARANG¹⁾ in Oslo gemacht. Aber solche Aufnahmen an Gußproben können niemals die ungeheuer komplizierten Verhältnisse klären. Viel einwandfreiere Ergebnisse sind zu erwarten, wenn man sich zunächst auf die Untersuchung der gewalzten Legierung mit etwa 13—14% Mangan und 9—10% Aluminium beschränkt. Ich hoffe, daß eine solche Prüfung im Anschluß an die Versuchsreihen von OTTO HEUSLER und E. DÖNNGES demnächst ausgeführt werden wird.

Vorerst jedenfalls halte ich die Ergebnisse von HARANG nicht für ausreichend, meine Auffassung der ferromagnetischen Legierungen von Mangan-Kupfer mit Aluminium zu erschüttern. Die Arbeit von OTTO HEUSLER hat erneut bewiesen, daß Mangan, Aluminium und Kupfer (in dem untersuchten Gebiet von max. 30% Mn und max. 15% Al) Mischkristalle bilden, daß diese bei einem der Verbindung AlM_3 (worin M ein isomorphes Gemisch von Mangan und Kupferatomen ist) entsprechenden Zusammensetzung ein Schmelzpunktsmaximum haben. Nachdem ferner OTTO HEUSLER in den β -Mischkristallen den Träger des Ferromagnetismus erkannt hat, erklärt sich die Bildung der Elementarmagnete beim Altern der unmagnetischen durch Abschrecken der gewalzten Legierung von 600° erhaltenen Modifikation unschwer, wenn man nach dem Vorgang von G. TAMMANN und OTTO HEUSLER²⁾ mit FR. HEUSLER³⁾

¹⁾ LEIV HARANG, *Z. Krystall. Mineral.* **65**, 261; *Chem. Zentralbl.* **1927**, II, 540. Während der Drucklegung dieser Arbeit wurde mir bekannt, daß VALENTINER in einer Sitzung des Zweigvereins der Deutschen physikal. Gesellschaft über Röntgenaufnahmen an gewalztem Mangan-Aluminium-Kupfer, welches ihm TAKE überlassen hatte, berichtet hat.

²⁾ G. TAMMANN und OTTO HEUSLER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **158** (1926), 349.

³⁾ FR. HEUSLER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **161** (1927), 159.

die folgende Annahme macht. Bei 600° besteht die Legierung nur aus dissoziierten Mn-Cu-Al-Atomen. Dieser Zustand bleibt beim Abschrecken erhalten; das abgeschreckte Material ist daher unmagnetisch und mechanisch weich. Wird es bei 80° gealtert, so wird es nach und nach ferromagnetisch, bleibt aber unter schwacher Zunahme der Härte (vgl. S. 153 und 160) magnetisch weich (ASTEROTH). Dieser Vorgang erklärt sich durch die Annahme der Bildung der Verbindung AlM_3 . Dieselbe ist nun, wie die Zusammensetzung der Legierung beweist, auch dann noch in überschüssigen Mangan- und Kupferatomen gelöst, wenn alles Aluminium die der Formel AlM_3 entsprechende Zahl von Mangan- und Kupferatomen an sich angelagert hat. In diesem Falle besteht das Ganze zu etwa $\frac{2}{3}$ aus der Verbindung AlM_3 , zu etwa $\frac{1}{3}$ aus den Mangan-Kupferatomen. Man hat es also mit der Verbindung AlM_3 zu tun, welche das überschüssige Mangan-Kupfer in fester Lösung enthält. Es ist interessant zu sehen (vgl. Fig. 1 auf Tafel 2), daß dieser Vorgang kristallographisch nichts ändert. Das hier wiedergegebene Bild ist nach 1000stündiger Alterung bei 80° aufgenommen, genau ebenso sieht das frisch abgeschreckte unmagnetische Material aus (vgl. hierzu den Anhang von E. DÖNNGES, S. 160).

Was nun die Erscheinungen anbetrifft, welche beim Altern dieser walzbaren $\frac{13}{9}\%$ igen Mangan-Aluminium-Kupferlegierung bei höheren Temperaturen auftreten, so haben TAKE, RICHARZ und ich seinerzeit geglaubt, die Annahme machen zu sollen, daß die Verbindung AlM_3 sich etwa polymerisiere und dadurch schwerer beweglich und demnach das Ganze magnetisch hart werde. Ich halte diese Annahme auf Grund der Arbeit von OTTO HEUSLER für überwunden. Denn sie ist unnötig kompliziert. Wenn OTTO HEUSLER den Zerfall der ferromagnetischen β -Kristalle, wie er bei 300—350° eintritt, in die unmagnetischen α - und γ -Kristalle nachweisen konnte, so ist klar, daß dieser Zerfall langsam schon bei niederen Temperaturen begonnen hat. So erklärt OTTO HEUSLER ungezwungen die Ätzbilder, welche in der schönen Bildserie von E. DÖNNGES nach und nach erhalten werden, wenn man lange Zeit bei 235° altert.

Man kann dann mit MAURER¹⁾ und SACHS²⁾ annehmen, daß Volumänderungen, welche durch diese beginnenden Ausscheidungen der kleinen α - und γ -Kristallite in den größeren β -Kristallen bedingt sind, die letzteren durch Kaltverformung härten. Nimmt man weiter

¹⁾ E. MAURER, *Mitt. Kaiser Wilh. Inst. f. Eisenforschung* 1 (1920), 39.

²⁾ G. SACHS, *Z. Metallkunde* 17 (1925), 85.

an, daß diese Kaltverformung auch die magnetische Härte der an sich größtenteils noch unveränderten ferromagnetischen β -Kristalle bedingt, so erscheint diese Hypothese als die zur Zeit einfachste Erklärung der Vergütung der sog. Heuslerbronze. Während diese Vergütungserscheinungen auch in vielen anderen Fällen beobachtet sind, bietet aber, wie die folgenden Versuche zeigen, die $13/9\%$ ige MnAlCu-Legierung noch eine Besonderheit, indem die bei 80° eintretende Bildung der Elementarmagnete mit einer Zunahme der mechanischen Härte verbunden ist, obwohl das Material dabei magnetisch weich bleibt.

Anhang.

Über die Abhängigkeit von Härte und elektrischem Leitvermögen von Alterungstemperatur und Zeit.

Von E. DÖNNGES.

Die Mangan-Aluminium-Kupferlegierung mit etwa $13\text{--}14\%$ Mn und 9% Al und die mit 5% Mn und 9% Al, die wir im folgenden kurz mit „Mn-Al-Cu $13/9$ “ und „Mn-Al-Cu $5/9$ “ bezeichnen, kamen in Form von Schmiedestücken und als rotwarm gewalzte Stäbe zur Untersuchung. Die Schmiedestücke waren durch Ausschmieden eines Gußstückes von 40 mm Dicke auf etwa 8 mm hergestellt worden, die Stäbe durch Walzen eines zweiten Teiles desselben Gußstückes auf 8 mm Durchmesser.

Die Vergütung der Legierungen wurde an den Änderungen von Härte, Leitfähigkeit und Volumen verfolgt. Die Härte wurde an den Schmiedestücken mit dem Härteprüfapparat von MARTENS und HEYN, Bauart LOUIS SCHOPPER gemessen und zwar bezeichnen die Härtezahlen $P_{0,05}$ den Druck in kg, der eine Eindringtiefe der Stahlkugel von 0,05 mm erzeugt. An den Stäben von etwa 240 bis 250 mm Länge wurde die Länge als Maß für die Volumänderung mit einem Hundertstel mm anzeigenden Mikrometer festgestellt, die Leitfähigkeit durch Messen von Spannung und Stromstärke eines Akkumulatorstromes, der die an den Enden eingeklemmte Probe durchfloß. Aus Spannung V in Millivolt und Stromstärke A in Ampere berechnet sich die Leitfähigkeit $L = A/V$.

Sämtliche Mn-Al-Cu-Legierungen wurden vor dem Altern bei $680\text{--}700^\circ$ $1/4$ Std. ausgeglüht und in Wasser abgeschreckt. Dadurch wurde erreicht, daß Mn-Al-Cu $13/9$ ausschließlich aus β - und

Mn-Al-Cu $\frac{5}{9}$ neben α - aus einem möglichst großen Anteil von ternären β -Mischkristallen bestand. Eine höhere Ausglühtemperatur wurde mit Rücksicht auf das hier stark einsetzende Kornwachstum nicht gewählt.

Die Mangan-Silicium-Kupferlegierung mit 5% Mn und 2% Si, die wir mit „Isima $\frac{5}{2}$ “ bezeichnen, lag in Form von gewalzten Rundstangen von 16 mm Durchmesser und als Draht von 3 mm Durchmesser in hartgezogenem Zustand vor. An den aus den Stangen hergestellten Proben wurde die Härte und an den 240—250 mm langen Drähten wurden Länge und Leitfähigkeit in derselben Weise wie bei Mn-Al-Cu gemessen.

Die Isimabronze $\frac{5}{2}$ wurde zur Hälfte bei 600° $\frac{1}{2}$ Std. weichgeglüht und in Wasser abgeschreckt.

Die Alterungen der so vorbehandelten Proben bei 80, 184, 220, 235 und 302° wurden wie bei TAKE in siedenden Flüssigkeiten vorgenommen. Es wurden verwendet

für 80° Benzol,
„ 184° Anilin,
„ 220° Naphthalin,
„ 235° Chinolin,
„ 302° Diphenylamin.

Die Flüssigkeiten wurden mit den Proben in eisernen Röhren mit aufgesetztem Wasser- oder Luftkühler über der Gasflamme zum Sieden gebracht. Bei der Unterbrechung der Alterung zum Zwecke der Messung wurde die Gasflamme entfernt und die Röhren mit Inhalt durch Eintauchen in Wasser gekühlt, bei Naphthalin und Diphenylamin nur so weit, daß die Stoffe nicht fest wurden. Die Proben wurden nach dem Herausnehmen durch Abkühlen an der Luft auf Zimmertemperatur gebracht und gemessen. Die Alterung bei 350° wurde im elektrischen Ofen ausgeführt. Die hier zur Verwendung kommenden Isimadrähte wurden zum Schutz der Oberfläche gegen korrodierende Gase in Glasröhren eingeschmolzen. Bei der Unterbrechung wurden sie zusammen mit den Härteproben an der Luft abgeschreckt.

Es folgen jetzt in den Tabellen 1—8 die Meßresultate und in den entsprechenden Figuren 1—8 die Darstellung von Härte und Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Alterungsdauer.

Tabelle 1. (Hierzu Fig. 1.)
Alterung von Mn-Al-Cu $^{13}/_9$ bei 80°.

1	2	3	4	1	2	3	4
Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge	Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge
Std.	$P_{0,05}$	$1/10^5 \Omega^{-1}$	mm	Std.	$P_{0,05}$	$1/10^5 \Omega^{-1}$	mm
0	290	312	247,41	440	380	390	247,34
5	319	310	247,42	530	352	391	247,33
9	320	332	247,37	620	370	368	247,31
15	334	345	247,40	740	375	373	247,30
30	350	340	247,38	1000	340	384	247,30
52	340	365	247,38	1070	—	384	247,29
75	345	358	247,36	1170	353	383	247,33
145	340	356	247,35	1420	342	385	247,28
200	336	381	247,36	1700	373	378	247,28
300	380	367	247,36				

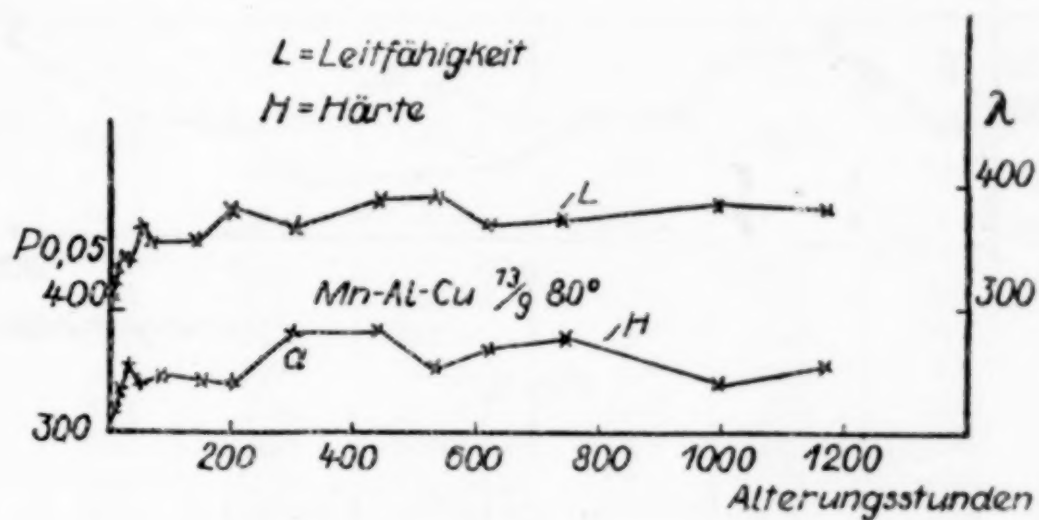


Fig. 1.

Tabelle 2. (Hierzu Fig. 2.)
Alterung von Mn-Al-Cu $^{13}/_9$ und $^{5}/_9$ bei 184°.

1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Alte- rungs- zeit	Härte	Leit- fähig- keit	Länge	Leit- fähig- keit	Alte- rungs- zeit	Härte	Leit- fähig- keit	Länge	Leit- fähig- keit
Std.	$P_{0,05}$	$1/10^5 \Omega^{-1}$	mm	$^{5}/_9$	Std.	$P_{0,05}$	$1/10^5 \Omega^{-1}$	mm	$^{5}/_9$
0	294	309	247,21	331	200	450	421	247,03	495
1	323	319	247,23	342	220	445	446	247,02	532
4	378	362	247,18	360	250	403	450	247,17	500
8	390	385	247,13	362	320	400	430	247,16	527
12	387	410	247,13	410	395	358	448	247,16	527
18	392	415	247,11	420	465	353	479	247,14	532
40	396	428	247,11	454	555	343	468	247,12	532
62	413	424	247,06	454	620	393	439	247,16	485
84	433	431	247,08	480	700	395	465	247,15	465
106	442	443	247,08	495	800	456	468	247,18	
128	458	439	247,06	532					

Spalte 1—4 beziehen sich wie oben in Tabelle 1 auf Mn-Al-Cu $^{13}/_9$, Spalte 5 bringt die Leitfähigkeit von Mn-Al-Cu $^{5}/_9$. Der Wert des Ausgangszustandes $309 \times 1/10^5 \Omega^{-1}$ bei $^{13}/_9$ entspricht einem spezif. Widerstand von $0,78 \Omega \text{ m/mm}^2$. Der von $331 \times 1/10^5 \Omega^{-1}$ bei $^{5}/_9$ entspricht einem spezif. Widerstand von $0,45 \Omega \text{ m/mm}$.

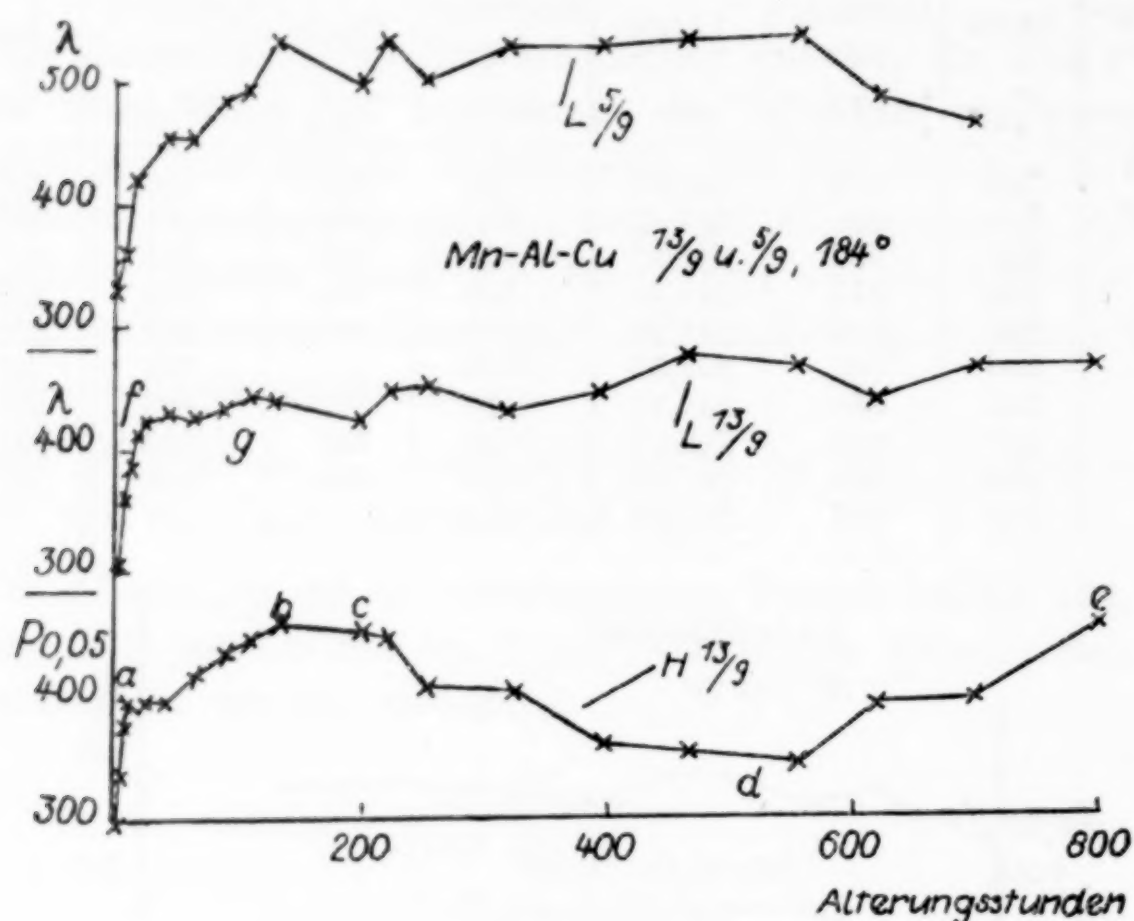


Fig. 2.

Tabelle 3. (Hierzu Fig. 3.)

Alterung von Mn-Al-Cu bei 220° .

1	2	3	4	1	2	3	4
Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge	Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge
Std.	$P_{0,05}$	$1/10^5 \Omega^{-1}$	mm	Std.	$P_{0,05}$	$1/10^5 \Omega^{-1}$	mm
0	294	306	246,88	20,0	430	385	246,45
0,5	306	316	246,61	22,5	428	364	246,40
1,0	324	329	246,60	25,0	440	396	246,40
2,0	342	332	246,58	28,0	456	410	246,41
3,0	334	332	246,52	32,0	457	427	246,35
4,0	333	334	246,54	40,0	457	427	246,35
5,0	328	332	246,56	48,0	456	435	246,30
6,0	320	333	246,56	62,0	465	448	246,30
7,0	324	333	246,53	82,0	470	463	246,21
8,0	336	333	246,55	104	454	485	246,23
9,5	328	344	246,52	126	393	487	246,24
11,0	327	344	246,51	172	410	473	246,23
12,5	334	344	246,47	220	470	455	246,21
15,0	343	355	246,45	280	475	469	246,25
17,5	403	363	246,44	400	512	477	246,19

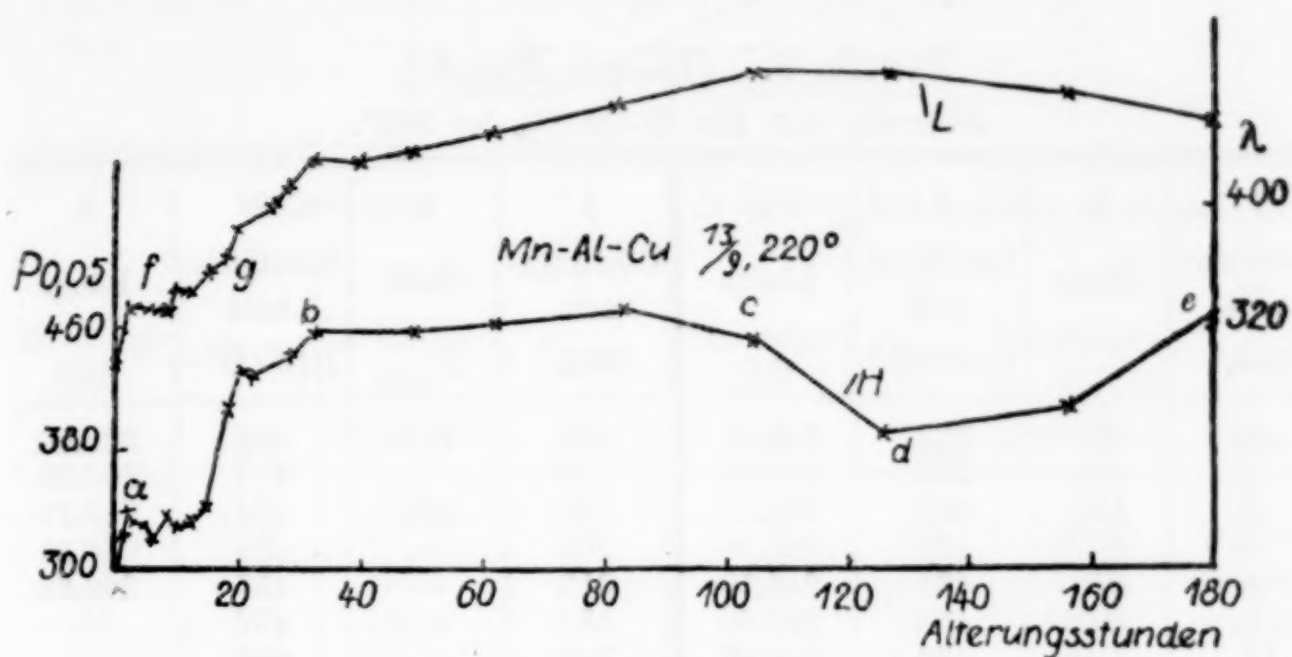


Fig. 3.

Tabelle 4. (Hierzu Fig. 4.)
Alterung von Mn-Al-Cu $\frac{13}{9}$ bei 235° .

1	2	3	4	1	2	3	4
Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge	Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge
Std.	$P_{0,05}$	$1/10^5 \Omega^{-1}$	mm	Std.	$P_{0,05}$	$1/10^5 \Omega^{-1}$	mm
0	305	319	246,50	7 ¹⁵	446	364	246,28
0 ²⁰	360	328	246,50	8 ⁰⁰	446	371	246,28
0 ⁴⁰	358	328	246,50	8 ⁴⁵	456	379	246,25
1 ⁰⁰	354	326	246,47	10 ⁰⁰	463	394	246,23
1 ²⁰	358	330	246,45	11	468	394	246,18
1 ⁴⁰	355	329	246,44	12	471	420	246,13
2 ¹⁰	353	326	246,44	14	470	435	246,10
2 ⁵⁰	353	330	246,44	16	472	420	246,03
3 ³⁰	368	331	246,44	19	470	451	246,01
4 ¹⁵	386	334	246,40	22	—	403	246,03
5 ⁰⁰	403	323	246,35	25	470	418	246,00
5 ³⁰	413	336	246,34	28	370	415	246,03
6 ⁰⁰	446	352	246,34	36	361	393	246,03
6 ³⁰	448	355	246,33	40	316	373	246,21

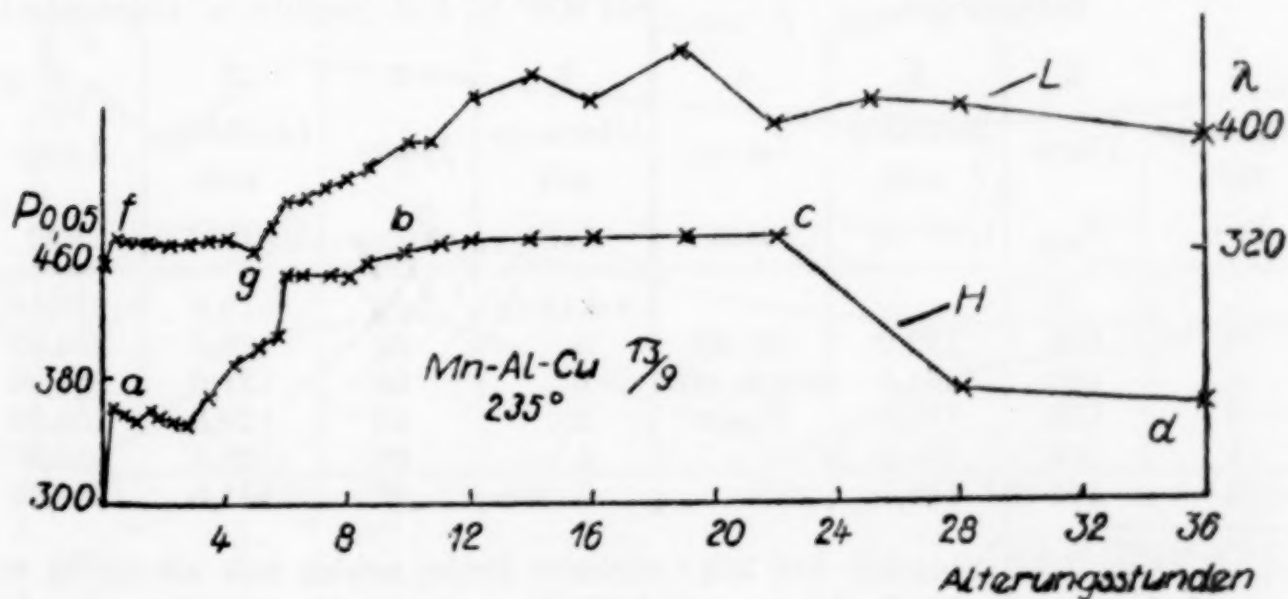


Fig. 4.

Tabelle 5. (Hierzu Fig. 5.)
Alterung von Mn-Al-Cu ¹³/₉ bei 302°.

1	2	3	4	1	2	3	4
Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge	Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge
Std.	P _{0,05}	1/10 ⁵ Ω ⁻¹	mm	Std.	P _{0,05}	1/10 ⁵ Ω ⁻¹	mm
0	335	327	246,95	28	472	402	246,40
1	483	363	246,64	50	—	417	246,38
2	446	407	246,53	100	485	434	246,39
4	468	424	246,50	160	—	434	246,37
6	470	435	246,50	310	—	453	246,68
9	493	435	246,50	520	—	452	—
12	470	426	246,46	750	—	493	—
15	470	412	246,47	1000	—	492 ¹⁾	—
20	472	396	246,45	—	—	—	—

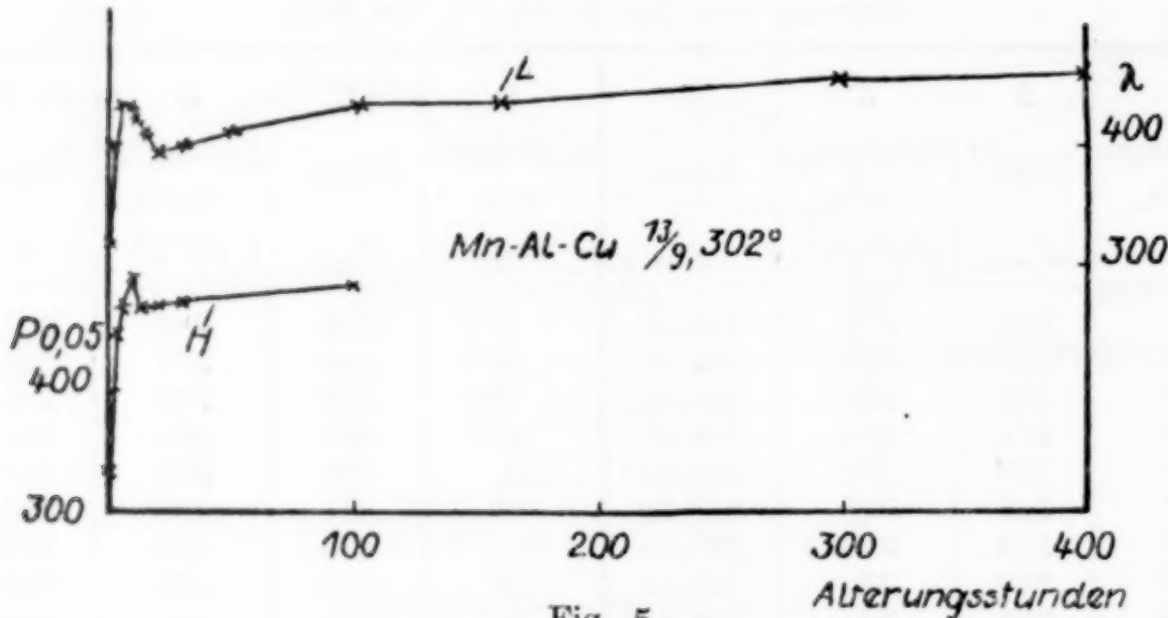


Fig. 5.

Tabelle 6. (Hierzu Fig. 6.)
Alterung von hartem und weichem Isima ⁵/₂ bei 302°.

hartgezogen				bei 600° 1/2 Std. geglüht u. abgeschreckt			
1	2	3	4	1	2	3	4
Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge	Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge
Std.	P _{0,05}	1/10 ⁵ Ω ⁻¹	mm	Std.	P _{0,05}	1/10 ⁵ Ω ⁻¹	mm
0	163	122,2	247,92	v.d. Glüh.	162	119,8	255,14
1	149	134,5	stark ver-	0	92	128,5	254,92
2	152	132,3	bogen	1	95	131,5	254,90
4	164	134,5	—	2	96	129,5	254,90
6	164	138,5	—	4	96	129,5	254,87
				6	96	131,5	254,88

¹⁾ Diese 1000 Stunden auf 302° erhitze Probe erwies sich als völlig unmagnetisch, vgl. die Beobachtung von OTTO HEUSLER auf S. 132 dieses Bandes.

Tabelle 6 (Fortsetzung).

hartgezogen				bei 600° 1/2 Std. geglüht u. abgeschreckt.			
1	2	3	4	1	2	3	4
Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge	Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge
Std.	$P_{0,95}$	$1/10^5 \Omega^{-1}$	mm	Std.	$P_{0,95}$	$1/10^5 \Omega^{-1}$	mm
9	168	137,5	—	9	105	128,0	254,86
12	175	136,7	—	12	120	129,5	254,83
15	172	135,0	—	15	110	128,5	254,83
20	156	134,5	—	20	103	131,0	254,85
27	156	139,6	—	27	104	130,5	254,85
50	176	141,8	—	50	121	126,0	254,86
100	188	146,2	—	100	155	133,0	254,86
160	195	141,3	—	160	162	131,8	254,87
310	165	145,7	—	310	104	128,5	254,83
380	159	141,5	—	380	142	129,0	254,74
520	162	142,3	—	520	162	131,1	254,78
750	158	139,0	—	750	158	129,8	254,65
1000	155	142,4	—	1000	121	131,2	254,62

L_h = Leitfähigkeit von hartgezogenem Jsima $\frac{5}{2}$

H_h = Härte " " " "

L_w = Leitfähigkeit von geglühtem " "

H_w = Härte " " " "

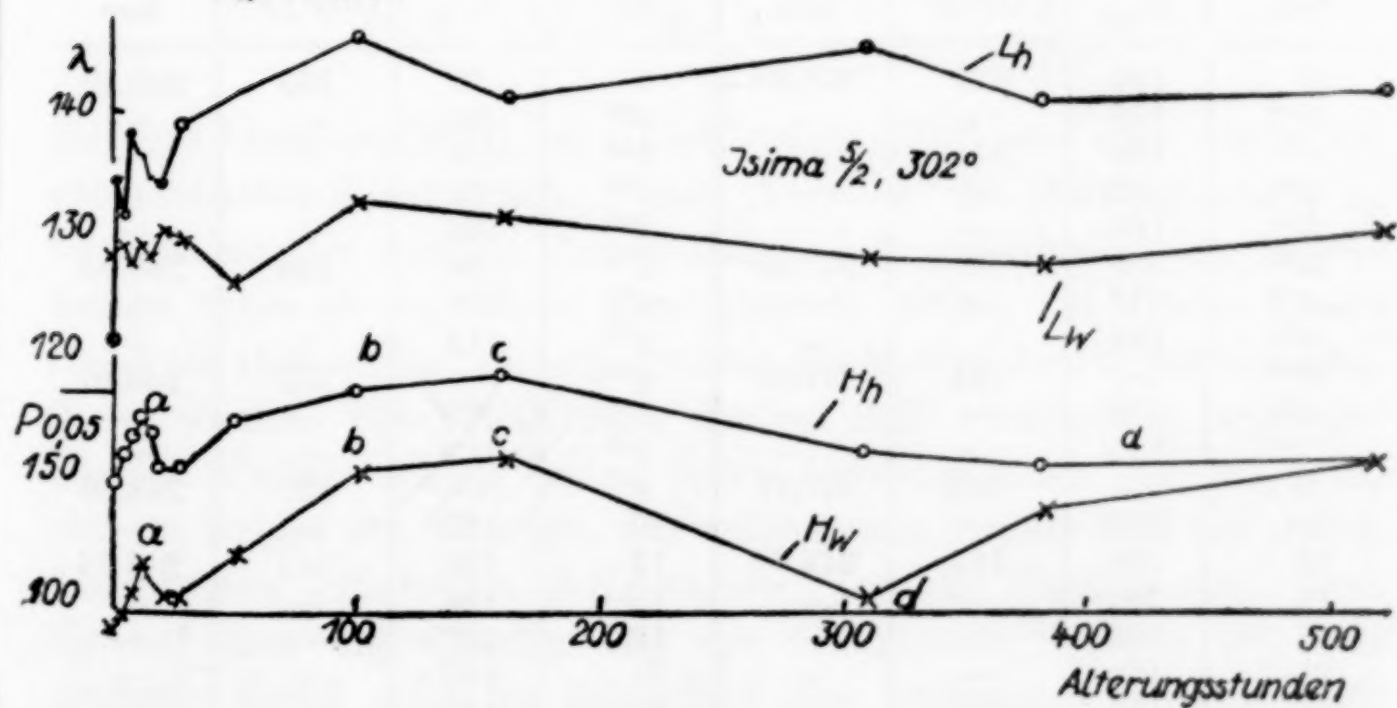


Fig. 6.

Tabelle 7. (Hierzu Fig. 7.)
Alterung von Mn-Al-Cu ¹³/₉ bei 350°.

1	2	1	2	1	2	1	2
Alterungs- zeit	Härte	Alterungs- zeit	Härte	Alterungs- zeit	Härte	Alterungs- zeit	Härte
Std.	P _{0,05}	Std.	P _{0,05}	Std.	P _{0,05}	Std.	P _{0,05}
0	326	2 ³⁰	423	9	303	21	340
0 ²⁰	393	3 ⁰⁰	378	12	310	26	350
0 ⁴⁰	380	4 ⁰⁰	350	15	305	33	355
1 ³⁰	423	7 ⁰⁰	315	18	322	60	—
						100	—

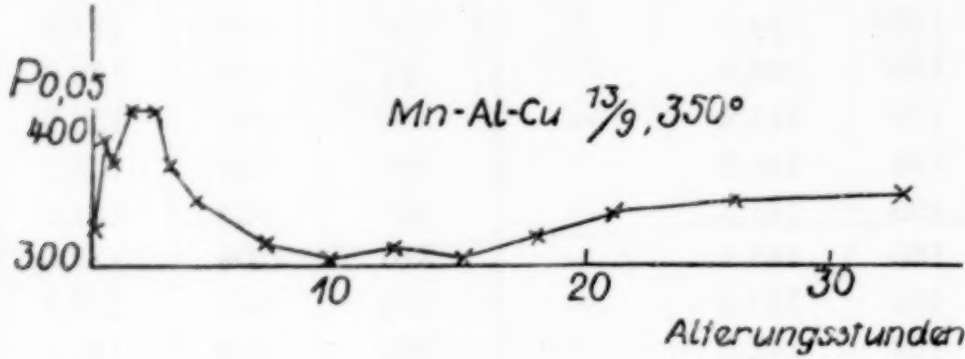


Fig. 7.

Tabelle 8. (Hierzu Fig. 8.)
Alterung von hartem und weichem Isima ⁵/₂ bei 350°.

hartgezogen				bei 600° 1/2 Std. geglüht u. abgeschreckt			
1	2	3	4	1	2	3	4
Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge	Alterungs- zeit	Härte	Leitfähig- keit	Länge
Std.	P _{0,05}	1/10 ⁵ Ω ⁻¹	mm	Std.	P _{0,05}	1/10 ⁵ Ω ⁻¹	mm
0	156	125	248,00	0	95	135	248,10
0 ²⁰	156	—	—	0 ²⁰	100	—	—
0 ⁴⁰	164	—	—	0 ⁴⁰	104	—	—
1 ⁰⁰	162	—	—	1 ⁰⁰	105	—	—
2 ⁰⁰	168	—	—	2 ⁰⁰	105	—	—
3 ⁰⁰	169	140	247,65	3 ⁰⁰	106	138	248,09
4 ⁰⁰	182	—	—	4 ⁰⁰	109	—	—
5 ⁰⁰	184	—	—	5 ⁰⁰	113	—	—
6 ⁰⁰	—	143	247,67	6 ⁰⁰	—	137	248,10
6 ³⁰	178	—	—	6 ³⁰	121	—	—
7 ³⁰	155	—	—	7 ³⁰	117	—	—
9	—	142	247,77	9	—	137	248,09
10	168	—	—	10	125	—	—
12	168	145	247,66	12	126	141	248,08
15	200	—	—	15	156	—	—
18	168	—	—	18	130	—	—
21	168	—	—	21	130	—	—
26	170	—	—	26	130	—	—
33	165	—	—	33	128	—	—

Betrachten wir zunächst die Härtezeitkurven von Mn-Al-Cu $^{13/9}$, so sind einige bemerkenswerte Abweichungen im Vergleich mit den bis jetzt bekannten vergütbaren Legierungen festzustellen. Während bei diesen die Kurve unmittelbar oder nach einer gewissen Induktionsperiode ihrem Höchstwert zustrebt, zeigt sie (abgesehen von 80°) bei Mn-Al-Cu $^{13/9}$ nach einem steilen Anstieg bis zum Punkt *a* ein

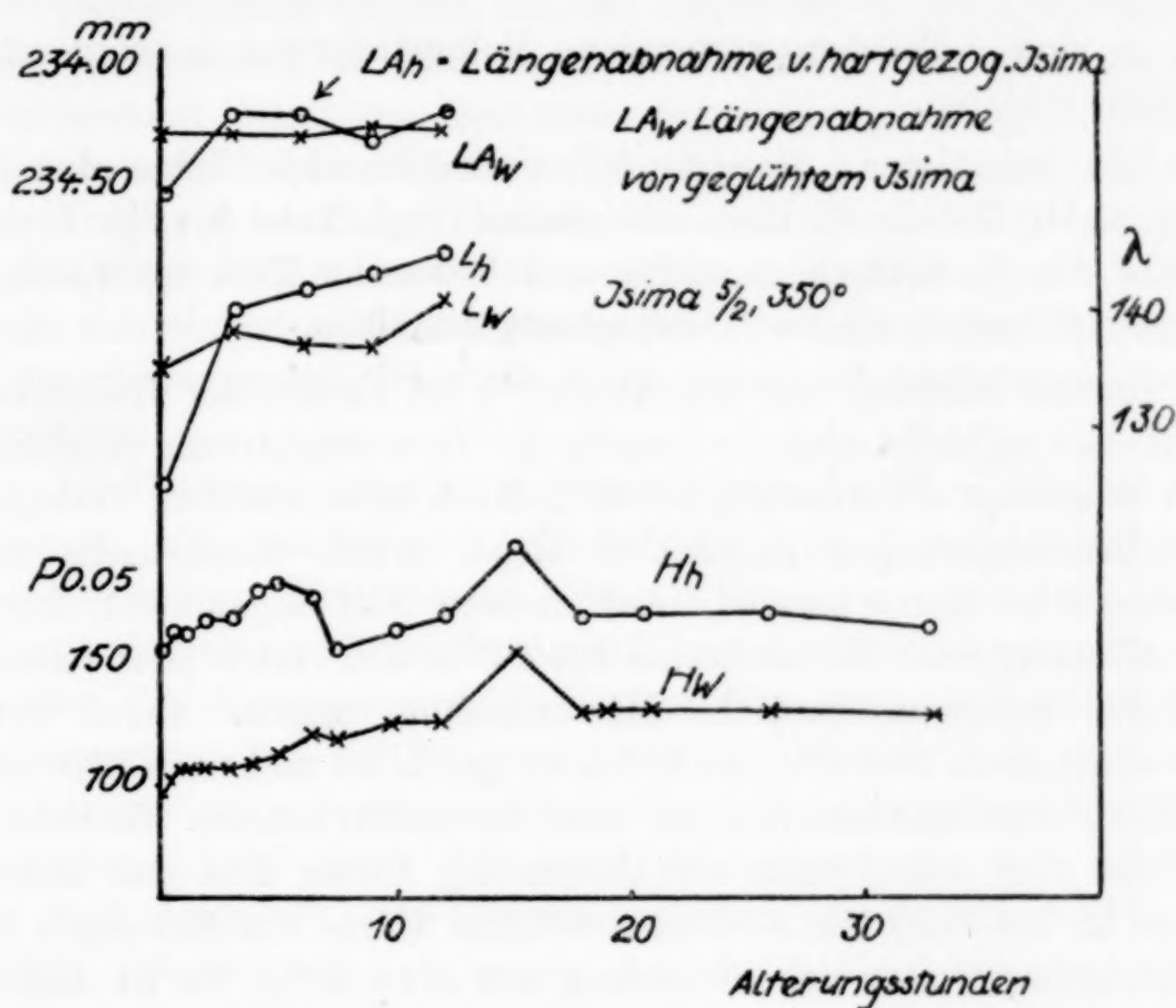


Fig. 8.

geringes Absinken (220°), ein Gleichbleiben (235°) oder zum mindesten einen scharfen Knick (184°). Dieser „Vorstufe“ der Härtung (Punkt *a*) folgt ein zweiter Anstieg, der zu einiger Zeit gleichbleibenden Härtewerten führt (*b—c*). Nach dem üblichen Abfall der Kurve (*c—d*) steigt sie aber erneut an und erreicht die Maximalwerte des Gebietes (*b—c*) wieder. Die Schliffbilder der bei 235° verschieden lange gealterten Proben zeigen bis zu einer Alterungsdauer von $3\frac{1}{2}$ Std., also im Gebiet der Vorstufe, das vollkommen gleiche Bild der durch Abschrecken erhaltenen β -Kristallite (Tafel 2, Figg. 2—4). Erst die auf dem ansteigenden Ast der Hauptstufe liegende $8\frac{3}{4}$ Std. gealterte Probe zeigt im Schliffbild eine beginnende Veränderung, die sich bei längerer Alterung fortsetzt (Tafel 2 u. 3, Figg. 5—12).

Die Helligkeitsunterschiede der β -Kristallite verschwinden nach und nach, ihre Fläche wird beim Beizen mehr und mehr aufgeraut, während die Korngrenzen, wenn auch schwach, erhalten bleiben.¹⁾ Fig. 7, Tafel 2, zeigt zudem eine martensitische Zwillingsstreifung, die vielleicht als Deformationszwillingsstreifung zu deuten ist. Alle diese Erscheinungen lassen sich durch eine Kaltverformung der β -Kristallite, welche durch die mit der feinverteilten Ausscheidung der α - und γ -Teilchen verbundene Volumänderung hervorgerufen werden, erklären.

Die bei dieser „Hauptstufe“ vorkommenden Schwankungen (vgl. z. B. Tabelle 3) sind anscheinend (vgl. Tafel 2, Fig. 6 und Tafel 3, Fig. 8) dadurch zu erklären, daß einzelne Teile des Materials langsamer härten als der Durchschnitt desselben.

Ist die Härtung von Mn-Al-Cu $^{13}/_9$ im Gebiet der Hauptstufe aufgeklärt, so bleibt noch die Ursache der Vorstufenhärtung zu suchen. Den Weg zeigt die Alterung bei 80°. Nach einer aus dem Verhalten der Eisenlegierungen abgeleitete Regel gehen magnetische und mechanische Härte parallel. Auf unseren Fall angewendet, dürfte die Alterung einer Heuslerbronze bei 80° in den ersten paar tausend Stunden keine mechanische Härtezunahme zeigen. Denn TAKE hat selbst nach 2000 Std. bei 80° noch gar keine und nach 6500 Std. erst eine kaum meßbare Koerzitivkraft feststellen können. Tatsächlich erreicht aber schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit (bei unserer Probe in 200 Std.) Mn-Al-Cu bei 80° eine Härte von 380 gegen 292 Ausgangshärte, also eine Steigerung von etwa 30%. Es ist dieselbe prozentuale Härtesteigerung, die bei höheren Temperaturen in der Vorstufe erreicht wird. Berücksichtigt man ferner, daß die 1000 Std. bei 80° gealterte Probe (Tafel 1, Fig. 1) dem Ätzmittel gegenüber sich genau so verhält, wie die Schiffe der Vorstufe der 235°-Alterung, nämlich das unveränderte Ausgangsbild zeigt, so liegt es nahe, für beide Vorgänge dieselbe Ursache verantwortlich zu machen: Es ist die Bildung der magnetischen Moleküle, die sich nach FR. HEUSLER²⁾ bei 80° durch Zusammentreten der dissoziierten Cu-, Mn- und Al-Atome vollzieht. Die Geschwindigkeit dieses Vorgangs ist auch bei

¹⁾ Ähnliche Beobachtungen haben neuerdings MASING und DAHL bei den durch die Ausscheidungstheorie erklärbaren Härtungsvorgängen von Cu-Mg-, Cu-Mg-Sn- und Cu-Be-Legierungen gemacht, vgl. *Z. Metallkunde* 20 (1928), 24; *Wiss. Veröffentl. aus d. Siemens-Konzern* 6 (1927), 230.

²⁾ FR. HEUSLER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 161 (1927), 159.

höherer Temperatur größer als die des Ansteigens der magnetischen Härte. Es wäre dies ein analoger Fall zu dem Verhalten der Au-Cu-Legierungen, für die KURNAKOW, ZEMZUZY und ZASETABELEW¹⁾ nachgewiesen haben, daß die Verbindung AuCu_3 höhere Härte und höhere Leitfähigkeit besitzt, als der Mischkristall derselben Zusammensetzung.

Damit stimmt überein, daß die Kurve der Leitfähigkeit im Anfang entsprechend der Bildung der Verbindung AlM_3 ebenfalls sehr steil ansteigt (bis f), um dann unter Schwankungen langsam höheren Werten zuzustreben. Dieser zweite Anstieg kann durch die Ausscheidung von α - und γ -Teilchen, die eine höhere Leitfähigkeit besitzen als β , erklärt werden. Die während der Härtung der Hauptstufe sich andeutende Verzögerung (bei g) wäre auf den Einfluß der Kaltverformung der β -Kristalle durch α - und γ -Ausscheidung zurückzuführen.

Die Härtesteigerung beträgt beim Altern zwischen 184 und 350° etwa 55—60%, bei 80° nach 1000 Std. 30%. Da auch bei 80° α und γ die beständigen Kristallarten sind, ist theoretisch auch bei dieser Temperatur eine volle mechanische Härtung möglich, wegen der sehr kleinen Reaktionsgeschwindigkeit aber frühestens nach 10000 Std. zu erwarten. Die Leitfähigkeit steigt bei Mn-Al-Cu ¹³/₉ wie auch bei der einzigen untersuchten Probe ⁵/₉ (184°), um maximal 50—60%; dementsprechend sinkt der spezif. Widerstand von 0,78 auf 0,48 bis 0,49 Ω m/mm². Die Längenabnahmen, die zwischen 0,12 und 0,25% schwanken, sind wegen der durch Verziehen der Stäbe bedingten großen Fehlerquellen nicht graphisch dargestellt.²⁾ 1000 stündiges Altern bei 302° hat einen quantitativen Zerfall der ferromagnetischen β -Kristallite in die unmagnetischen α - und γ -Kristalle auch bei der gewalzten Legierung ¹³/₉ zur Folge. Damit ist die Beobachtung von OTTO HEUSLER (vgl. S. 132) am ungewalzten Material bestätigt.

¹⁾ KURNAKOW, ZEMZUZY und ZASETABELEW, *Journ. Inst. of Metals* 25 (1916), 305; vgl. A. SCHULZE, *Z. Metallkunde* 17 (1925), 31 und STERNER-RAIMER, ebenda 17 (1925), 162 sowie G. TAMMANN und OTTO HEUSLER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 158 (1926), 349.

²⁾ Während der Drucklegung der Arbeit wurden wir auf die Marburger Dissertation von WILH. HARTMANN, Marburg 1915 aufmerksam. Derselbe hat die spez. Wärme und Dichte der TAKE'schen Proben in Abhängigkeit von Alterungstemperatur und Zeit gemessen und ebenfalls deren stufenweise Änderung festgestellt.

Den Beweis für die Richtigkeit der im vorliegenden entwickelten Anschauung über die Härtung der Mn-Al-Cu-Legierungen und eine Erklärung für das unerwartete Ansteigen der Härte nach dem Abfall (*e—d*) könnte nur eine Untersuchung geben, bei der gleichzeitig sämtliche durch die Alterung sich ändernden physikalischen und insbesondere magnetischen Eigenschaften an Proben aus demselben Walzstücke geprüft werden¹⁾, da die Erfahrung gelehrt hat, daß ganz geringe Änderungen der Zusammensetzung und der Vorgeschichte vor allem ganz gewaltige Änderungen der Reaktionsgeschwindigkeit bedingen. Es möge daher noch betont werden, daß die vorstehenden Versuche nicht mit der gleichen Charge vorgenommen werden konnten, welche seinerzeit TAKE zu seinen magnetischen Messungen gedient hat.

Die Alterungskurven der Mn-Si-Cu-Legierung Isima $5/2$ zeigen einen ähnlichen Verlauf, wie die von Mn-Al-Cu. Auch hier folgt einer allerdings schwachen Vorstufe die Hauptstufe und dem Abfall der Härte ein erneuter Anstieg. Leitfähigkeit und Länge der weichen Legierung machen allerdings insofern eine Ausnahme, als sie unter gewissen Schwankungen fast gleich bleiben. Ob hier die Vorstufe der Härtung durch den vorhandenen aber sehr schwachen Paramagnetismus der Mn-Si-Cu-Legierungen zu erklären ist, muß dahingestellt bleiben.

¹⁾ Eine solche Untersuchung wird nach Verabredung mit Herrn E. GRÜNLISEN im Physikalischen Institut der Universität Marburg ausgeführt werden.

Dillenburg, Hessen-Nassau, Chemisches Laboratorium der Isabellenhütte, G. m. b. H.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1928.

Versuch zur elektro-katalytischen Reduktion des Kohlenoxyds.

Von G. FESTER und M. SCHIVAZAPPA.

Mit einer Figur im Text.

Während die katalytische Reduktion des Kohlenoxyds Gegenstand einer überaus großen Zahl von Untersuchungen gewesen ist, die teilweise auch zu großtechnischen Erfolgen geführt haben, sind nur verschwindend wenige Arbeiten bekannt geworden, welche auf dem Wege der kathodischen Reduktion zum Ziele zu gelangen versuchten. Der Grund hierfür wird wohl der gewesen sein, daß mehr oder weniger nur negative Resultate erreicht wurden, während der gleiche Weg, auf Kohlendioxyd angewandt, energetisch wie stofflich recht gute Ergebnisse geliefert hatte. So haben COEHN und JAHN¹⁾ mit Kaliumsulfatlösung als Elektrolyt und amalgamiertem Kupfer- oder Zinkkathoden reichlich Formiat erhalten und ähnlich F. FISCHER und PRZIZA²⁾, die auch unter Druck arbeiteten und außer dem genannten Kathodenmaterial auch nach TAFEL reinstes Blei verwendeten. Hingegen haben die letztgenannten Autoren beim Kohlenoxyd in der Hauptsache keinen Erfolg gehabt, trotz Verwendung der verschiedensten sauren, neutralen und alkalischen Flüssigkeiten und des verschiedenartigsten Kathodenmaterials. Nur in alkalischer Lösung bildete sich Formiat, und bei Verwendung von Bleielektroden war Methylalkohol in Spuren nachweisbar. Diese auf den ersten Blick befremdende Reaktionsträgheit des Kohlenoxyds steht mit seinem allgemeinen chemischen Charakter im Einklang, der oft sehr wenig dem einer „ungesättigten“ Verbindung entspricht; v. WARTENBERG³⁾ hat beispielsweise nachgewiesen, daß gerade die Bildung des ersten Reduktionsproduktes, des Formaldehyds, stark endothermer Art ist. Endlich muß auch noch die trotz erhöhten Drucks geringe Lös-

¹⁾ COEHN u. JAHN, *Ber.* **37** (1904), 2836.

²⁾ F. FISCHER u. PRZIZA, *l. c.* **47** (1914), 256.

³⁾ v. WARTENBERG, *Z. angew. Chem.* **37** (1924), 457.

lichkeit des Kohlenoxyds in den nichtalkalischen Elektrolyten dafür verantwortlich gemacht werden, daß die Ausbeute an Reduktionsprodukten verschwindend gering ist.¹⁾

Wir hofften, durch eine Kombination von elektrolytischer und katalytischer Reduktion ein gewisses Ergebnis zu erreichen und haben auch tatsächlich Formaldehyd als hauptsächliches Reaktionsprodukt nachweisen können, wenn er auch in so geringen Mengen entsteht, daß nur von einer Bildungs-, nicht von einer Darstellungsweise gesprochen werden kann. Wir benutzten eine „Filtrierkathode“, d. h. wir schichteten auf dem als Kathode dienenden Drahtnetz eine dicke Schicht Nickelpulver auf, durch welche das Gas hindurchzuperlen gezwungen war. Ferner verwendeten wir als Elektrolyten eine schwefelsaure Vanadinlösung, von welchem Element vermöge der Leichtigkeit, mit der es von einer Oxydationsstufe zur anderen übergeht, auch eine gewisse Begünstigung der Reduktion erwartet wurde. Wie der Reaktionsmechanismus vor sich geht, wollen wir zunächst dahingestellt sein lassen. Man kann sich vorstellen, daß eine unmittelbare Anlagerung der Wasserstoffatome an die freien Valenzen des Kohlenstoffatoms vor sich geht²⁾, oder aber, daß zunächst eine Hydratisierung zu Ameisensäure und dann eine Reduktion dieser erfolgt; das Destillat der formaldehydhaltigen Flüssigkeit reagiert schwach sauer, doch war es nicht möglich, einwandfrei Ameisensäure darin nachzuweisen.

Es wurde dann noch eine Reihe von Versuchen ohne Nickelpulver ausgeführt unter Verwendung von reinem oder im Verhältnis 1:1 mit Wasserstoff gemischtem Kohlenoxyd sowie unter Benutzung des gleichen Elektrolyten oder auch einer Nickelsulfatlösung. Als Kathoden wurden verwendet: Ein Kupferdrahtnetz für sich allein oder auch mit einer Schicht gekörnten metallischen Kupfers bedeckt, ferner ein spiralig gebogenes, gleichzeitig zum Gaseinleiten dienendes Bleirohr, desgleichen ein mit elektrolytisch abgeschiedenen Bleikristallen bedecktes Bleirohr, endlich ein vernickeltes Bleirohr.

¹⁾ Wir beabsichtigen, die Arbeit unter Verwendung solcher Elektrolyte fortzuführen, in denen Kohlenoxyd reichlich löslich ist.

²⁾ Eine Zusammenstellung der von MITTASCH, F. FISCHER u. a. für die katalytische Reduktion aufgestellten Reaktionshypothesen findet sich bei SCHEIBLER, Kohlenoxyd und zweiwertiger Kohlenstoff, *Z. angew. Chem.* **40** (1927), 1072. Über die Bildung von Formaldehyd in kleinen Mengen bei der katalytischen Hydrierung des Kohlenoxyds vgl. den Aufsatz von NEUMANN und BILJCEVIC, l. c. **40** (1927), 1469, der uns erst nach Niederschrift dieser Arbeit zu Gesicht kam.

In allen Fällen wurden höchstens Spuren von Reduktionsprodukten erhalten (Nachweis mit Permanganat), ohne daß sich trotz der sehr empfindlichen Methoden die Anwesenheit von Formaldehyd beweisen ließ.

Experimentelles.

Als Reaktionsgefäß benutzten wir in der Mehrzahl der Fälle eine „elektrolytische Waschflasche“¹⁾ (vgl. Abbildung), eine Kom-

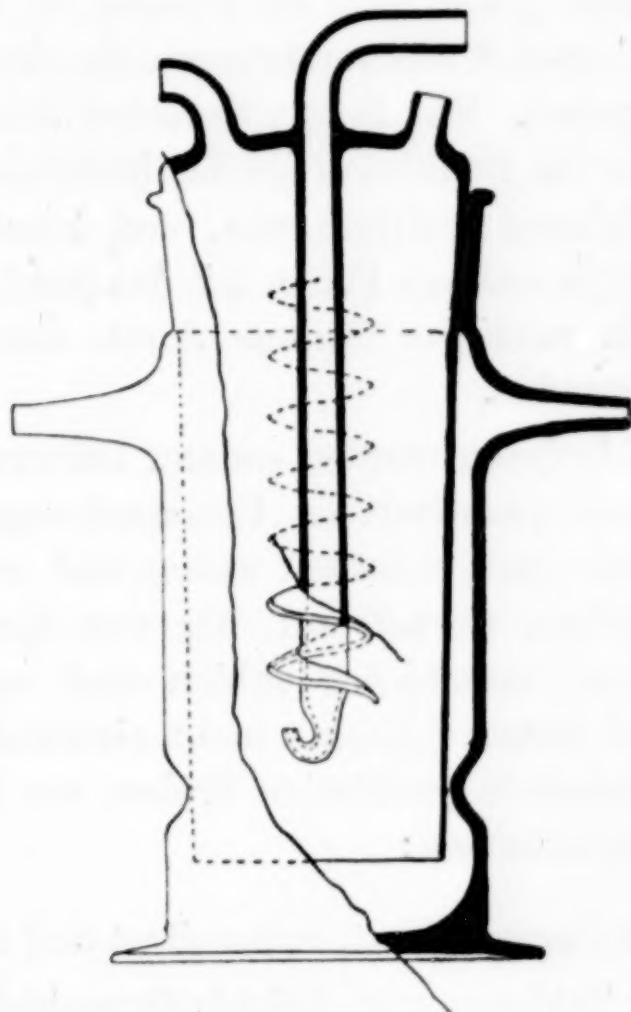


Fig. 1.

bination von Gaswaschflasche und Elektrolyseur, die uns gelegentlich zum Herauswaschen von Sauerstoff aus Wasserstoff mittels elektrolytisch regenerierbarer Flüssigkeiten gedient hatte. Das äußere Gefäß hat eine ringförmige Einschnürung, die als Stütze für die Anode dient, und ferner zwei Stützen für den Zuleitungsdraht bzw. als Gasableitung. Der den Kathodenraum bildende innere Zylinder ist mittels Schliff eingesetzt und trägt außer zwei Stützen das Gaseinleitungsrohr, das unten umgebogen ist; an dieses ist dach-

¹⁾ Der kleine Apparat wird von den Vereinigten Fabriken f. Laborat.-Bedarf in Berlin hergestellt.

artig mit Neigung nach abwärts eine Glasspirale angeschmolzen, um so den Weg der Gasblasen zu verlängern. Etwas oberhalb des umgebogenen Teils des Gaseinleitungsrohres wurde das als Kathode dienende feine Kupferdrahtnetz horizontal angebracht und darauf eine etwa 4 cm starke Schicht von Nickelpulver (aus Oxyd mit Wasserstoff reduziert). Als Anode diente ein Bleiblech von 50 cm² Oberfläche.

Zur Herstellung des Elektrolyten wurden 3 g Vanadinsäure in 20 cm³ Schwefelsäure gelöst und die Lösung zu 350 cm³ verdünnt. Als Stromquelle dienten 3 Akkumulatoren, die eine Stromstärke von 0,5—1 Ampere ergaben. Wir ließen zunächst den Strom eine Zeitlang einwirken, bis die Reduktion im Kathodenraum über das dreiwertige Vanadin hinaus gediehen war, und leiteten dann 12 Liter reines Kohlenoxyd (in anderen Fällen mit der gleichen Menge Wasserstoff vermischt) in mäßigem Strome durch den Apparat. Dauer der Operation 2 Stunden.

Von dem Elektrolyten wurden sodann 100 cm³ abdestilliert, die zu qualitativen und quantitativen Untersuchungen dienten.¹⁾ Die Flüssigkeit reagierte ganz schwach sauer und wies einen charakteristischen, dumpfigen Geruch auf, der von dem des verdünnten Formaldehyds etwas verschieden schien und auch bei den Versuchen auftrat, bei denen letzterer nicht einwandfrei nachzuweisen war. Es wurden folgende qualitative Proben zur Identifizierung des Formaldehyds vorgenommen:

Reduktion von Permanganat, Silbernitrat und Quecksilberchlorid.

Anilinwasser: Trübung von Anhydroformaldehydanilin.

Phenylhydrazinchlorhydrat: Milchige Trübung, auf Zusatz von Nitroprussidnatrium und Natronlauge erst blau, dann rot.

Desgl., dann Eisenchlorid und Salzsäure: Erst rot, dann orange.

Desgl. mit Natriumacetat, dann Schwefelsäure: Grün.

Resorcin und Natronlauge: Rötung.

Morphin und Schwefelsäure: Violett.

Metol: Rot.

Guajacol und Schwefelsäure: Rot.

¹⁾ Eine Zusammenstellung über Nachweis und Bestimmung von Formaldehyd auch in kleinsten Mengen findet sich in LUNGE-BERL, Chem.-techn. Untersuchungsmethoden, Band IV, sowie in HAGER's Handb. d. pharm. Praxis, Bd. I.

Die quantitative Bestimmung wurde nach Pharm. Helvet. durch Titrieren mit Jod vorgenommen. Sie ergab 0,0080 g Formaldehyd aus 12 Liter Kohlenoxyd, unter der Voraussetzung, daß keine anderen unter diesen Umständen mit Jod reagierenden Substanzen gebildet wurden. Der Reduktionswert gegenüber Permanganat war etwas höher, d. h. es wurde ein Sauerstoffverbrauch von 10,6 mg ermittelt gegenüber 8,5 mg, welche obige Formaldehydmenge benötigt. Es sind demnach neben Formaldehyd noch in sehr geringer Menge andere Reduktionsprodukte gebildet worden.

Santa Fé, Universitat Nacional del Litoral.

Bei der Redaktion eingegangen am 18. Februar 1928.

Über die Lösung von Metallen in Salzschnelzen.

Von WILHELM EITEL und BRUNO LANGE.

Mit 2 Figuren im Text und einer Tafel.

Beim Einbringen von Blei in geschmolzenes Bleichlorid schmilzt das Blei unter gleichzeitiger Lösung, die sich durch intensiv gefärbte Wolken, welche von der Bleioberfläche ausgehen, zu erkennen gibt. Eine derartige Auflösung des Metalls in der Salzschnelze¹⁾ zeigt eine größere Zahl von Metallen. Über die Natur dieses Lösungsvorganges soll in folgendem berichtet werden:

R. LORENZ²⁾, der die Auflösung der Metalle in Salzschnelzen zuerst beobachtete, erkannte auch ihre Bedeutung für die Schnelzelektrolyse. Die an der Kathode abgeschiedenen Metalle lösen sich zum Teil wieder in der Schnelze auf, gelangen zur Anode vereinigen sich dort mit den Anionen zum Ausgangsprodukt und beeinträchtigen die Stromausbeute, so daß eine unvorsichtig geleitete Elektrolyse sogar ohne Metallabscheidung verlaufen kann. So gewann die Löslichkeit der Metalle in Salzschnelzen nicht nur wissenschaftliches Interesse, sondern wurde technisch von hoher Bedeutung, so daß viele wichtige Arbeiten von LORENZ und seinen Mitarbeitern zur Klärung dieser merkwürdigen Erscheinung ausgeführt wurden. So fand LORENZ³⁾, daß durch Zusatz gewisser Salze die Löslichkeit der Metalle in Salzschnelzen stark vermindert und die Stromausbeute sehr verbessert wird. Neben diesen technisch sehr wichtigen Ergebnissen gelang es nur sehr wenig über den Lösungsvorgang selbst auszusagen. LORENZ und EITEL⁴⁾ fanden, daß die mit dem Metall gesättigten und wiedererstarrten Schnelzen ultramikroskopisch zahlreiche Kolloidteilchen zeigten, die sich als kolloidal verteiltes Metall erwiesen. Es lag daher nahe anzunehmen, daß bereits die Auf-

¹⁾ Eine ausführliche Zusammenstellung findet sich in dem Buche „Pyrosole“ von R. LORENZ und W. EITEL, Leipzig 1926.

²⁾ R. LORENZ, *Z. anorg. Chem.* **10** (1895), 78.

³⁾ R. LORENZ, *Z. Elektrochem.* **13** (1907), 582.

⁴⁾ R. LORENZ und W. EITEL, *Z. anorg. Chem.* **91** (1915), 46.

lösung der Metalle kolloidal erfolgt. So sollte auch der Name „Metallnebel“ und „Pyrosole“, mit dem die Erscheinung der Auflösung der Metalle im Schmelzfluß belegt wurde, auf ihre Kolloidnatur hindeuten.

Andererseits sprachen jedoch einige Erscheinungen für eine echte molekulare Lösung, wieder andere für Bildung einer Verbindung zwischen Metall und Salz. Wie zwischen diesen verschiedenen Auffassungen entschieden werden kann, soll im folgenden berichtet werden.

I. Die ultramikroskopische Untersuchung der Pyrosole.

Die Frage, ob sich ein Stoff kolloidal oder molekular löst, ist nach dem heutigen Stande der Kolloidchemie nicht von so prinzipiell wichtiger Bedeutung wie es die frühere Kolloidchemie annahm, die den kolloidalen Zustand der Materie für einen ganz besonderen hielt. Es hat sich vielmehr gezeigt, daß jede Substanz sich kolloidal lösen läßt, so daß es sich bei einer Entscheidung zwischen kolloidaler und molekularer Lösung lediglich um eine Bestimmung des Dispersitätsgrades handelt, wobei die etwas willkürliche Festsetzung getroffen ist, Lösungen mit Teilchen von 2—300 $\mu\mu$ Durchmesser als kolloidal zu bezeichnen. Da dieses Größenintervall gerade ultramikroskopisch wahrnehmbar ist, kann die gestellte Frage, ob sich Metalle in Salzschnelzen kolloidal lösen, durch eine ultramikroskopische Beobachtung des Lösungsvorganges gelöst werden. Allerdings handelte es sich hierbei um ultramikroskopische Versuche zwischen 500° und 1000°, die wegen der Angreifbarkeit des Glases durch Salzschnelzen in Quarzgefäßen ausgeführt werden müssen.

Das Erhitzungsultramikroskop.

Da ultramikroskopische Untersuchungen bei so hohen Temperaturen nicht ausgeführt waren, mußte hierfür ein besonderes Erhitzungsultramikroskop konstruiert werden. Bekanntlich handelt es sich bei der Ultramikroskopie um Dunkelfeldbeobachtungen, so daß die Kolloidteilchen durch das von ihnen abgebeugte Licht wahrgenommen werden. Es erhebt sich daher das prinzipielle Bedenken, ob eine Ultramikroskopie bei so hohen Temperaturen nicht illusorisch wird, da bei diesen Temperaturen eine intensive Eigenstrahlung der Substanz vorhanden ist. Man kann dieselbe aber in sehr einfacher Weise unschädlich machen, indem man im Mikroskopfokus das Bild einer

Lichtquelle entwirft, welche merklich höhere Temperatur besitzt, als das zu untersuchende Präparat, so daß die Qualitäten des Bildes im wesentlichen erhalten bleiben. Beispielsweise ist das Verhältnis der spezifischen Intensität eines Objektes von 1000° zu der des Kraters einer Gleichstrombogenlampe von 3500° nach dem Gesetz von STEFAN-BOLTZMANN wie

$$\frac{(1000 + 273)^4}{(3500 + 273)^4} = \frac{1}{76}.$$

Die für subjektive Beobachtung zu hohe Gesamtintensität, welche bei dieser Beleuchtung auftritt, kann durch ein Graufilter abgeschwächt werden.

Zahlreiche Versuche, das Spaltultramikroskop für Untersuchungen bei so hohen Temperaturen anzuwenden, führten zu keinen brauchbaren Ergebnissen, da sich das Metall während der Beobachtung in das geschmolzene Salz einbringen lassen sollte. Eine günstige Lösung fand dieses Problem durch Anwendung eines besonders großen Ultrakondensors.¹⁾ Dieser Kondensor hat bei einem oberen Linsendurchmesser von 11 cm eine Schnittweite von 15 mm. Bei großer Apertur 0,90 ist der Brennpunkt des Kondensors genügend weit von der oberen Kondensorfläche entfernt, um einen kleinen elektrischen Ofen so anzubringen, daß der Brennpunkt innerhalb des Ofens liegt, ohne daß der Strahlengang durch den Ofen behindert wird.

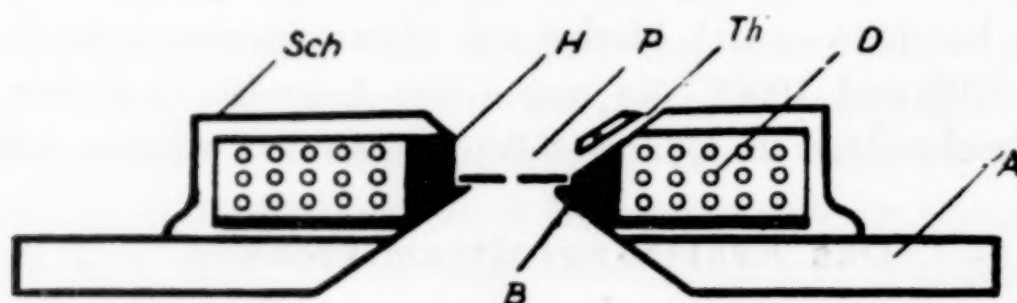


Fig. 1.

Elektrischer Ofen zum Erhitzungultramikroskop (natürl. Größe).

Wie aus Figur 1 (Tafel 4) ersichtlich, befindet sich der Ofen in einer großen kreisförmigen Öffnung des Mikroskoptisches.

In Figur 1 ist das Prinzip des elektrischen Widerstandsofens als Schnitt nochmals skizziert.

¹⁾ Gebaut wurde der Kondensor nach Berechnungen von Prof. M. BEREK in den optischen Werkstätten von W. LEITZ, Wetzlar.

Der zylindrische flache Heizkörper aus Nickel *H* ist mit zahlreichen Windungen eines mit Asbest isolierten Chromnickeldrahtes *D* versehen. Dieser Nickelkörper besitzt eine zentrale konusförmige Bohrung *B*, die dem Strahlengang des Kondensors entspricht. Die besondere Form der inneren Öffnung des Heizkörpers ermöglicht es, einen Präparathalter *P* bestehend aus einem runden Quarz- oder Platinplättchen von 10 mm Durchmesser und 1 mm weiter zentraler Bohrung in den Ofen hineinzubringen. In dieser Öffnung hängt die zu untersuchende Substanz als freier Tropfen, so daß es leicht möglich ist, Metalle in die Schmelze einzubringen. Der Heizkörper ist mit einer Asbestisolation versehen, ruht auf einer durchbohrten Asbestschieferplatte *A* und ist nach außen mit einer Metallschutzhülle *Sch* versehen. Zur Bestimmung der Versuchstemperatur ist Schutzhülle und Heizkörper mit einer Bohrung versehen, durch die ein mit Porzellankapillare isoliertes Thermoelement *Th* so eingeführt werden kann, daß seine Lötstelle direkt auf dem Präparat ruht. Der Mikroskoptubus befindet sich an einem Arm mit besonders weiter Ausladung und kann durch eine Schlittenführung über den Strahlenvereinigungspunkt gebracht werden. Die genaue Einstellung wird durch die Zentriervorrichtung des Objektives bewirkt. Die angewandten Objektive waren besonders langbrennweitig und hatten unverkittete Linsen, die eine größere Erwärmung vertragen. Zum besseren Wärmeschutz wurden sie noch mit einer besonderen Kappe versehen.

Die Einführung des Thermoelementes¹⁾ ist aus Figur 1 (Taf. 4) ersichtlich. Ebenfalls die Stromzuführung zum Ofen. Der Heizstrom war durch einen Widerstand regulierbar, ebenfalls der Bogenlampenstrom, so daß stets die für die Beobachtung günstigste Beleuchtungsstärke eingestellt werden konnte. Der mit Irisblende versehene Ultrakondensor wurde mit einer Azimutblende²⁾ ausgerüstet, dies ermöglicht Abweichungen der Kolloidteilchen von der Kugelform zu erkennen und durch Ausnutzung des Funkelphänomens Kolloidteilchen nachzuweisen, die wegen ihrer Kleinheit bei einer gewöhnlichen ultramikroskopischen Beobachtung nicht sichtbar sind. Diese Azimutblende wurde auf der oberen Kondensorfläche drehbar angeordnet und bestand aus einer runden Metallplatte mit 5 mm breitem Schlitz.

¹⁾ Fig. 1, Tafel 4 zeigt auch das Gefäß zur Konstanthaltung der Temperatur der zweiten Lötstellen des Thermoelementes, die Temperatur des Wasserbades wurde nach den üblichen Korrektionsformeln berücksichtigt.

²⁾ A. SZEGVARI, Z. phys. Chem. 112 (1924), 277.

(In Figur 1, Tafel 4 ist der seitlich herausragende Hebel zum Verstellen der Blende sichtbar.) Durch Drehen dieser Blende kann die koaxiale allseitige Beleuchtung in eine einseitige übergeführt werden, und so der Azimuteffekt erzeugt werden. Die vollständige Versuchsanordnung ist in Figur 2 (Tafel 4) wiedergegeben.

Wie ersichtlich sind Mikroskop, Kollektor und Lampe auf einer optischen Bank angeordnet. Als Lichtquelle eignet sich besonders eine Punktlichtlampe, die im Lampengehäuse zentrierbar angeordnet ist. Durch einen lichtstarken Kollektor werden die Lichtstrahlen parallel gerichtet und gelangen so auf den Mikroskopspiegel.

Auf eine genaue Zentrierung der ganzen Anordnung muß besondere Sorgfalt gelegt werden. Hierfür muß Lichtquelle, Kondensor und Spiegelmittelpunkt in gleiche Höhe und der Spiegel in 45°-Stellung gebracht werden. Die richtige Neigung des Spiegels wird wie üblich dadurch festgestellt, daß in diesem Falle die Strahlen an den spiegelnden Teilen der Kondensorflächen so reflektiert werden, daß sie hin und zurück denselben Weg laufen. Außerdem muß die Irisblende des Kondensors von den Lichtstrahlen zentrisch getroffen werden. Sobald das erreicht ist, wird der Strahlenvereinigungspunkt innerhalb des Ofens beobachtet und die Höhenstellung des Ultrakondensors reguliert bis der Kondensorbrennpunkt im Mittelpunkt der Präparathalteröffnung liegt. Durch die Schlittenverschiebung des Tubusarmes und das Objektivzentrierstück wird alsdann die optische Achse des Mikroskoptubus so zentriert, daß sie durch den Kondensorbrennpunkt geht. Bei richtiger Stellung von Lampe, Kollektor, Kondensor, Spiegel und Tubus darf beim Drehen der Azimutblende keine Verschiebung des Kraterbildes im Präparat eintreten.

Um eine nicht erwünschte Aufhellung des Dunkelfeldes durch glühende Ofenteile, welche bei niederer Vergrößerung im Mikroskop sichtbar werden, zu verhindern, wurde in der unteren Brennebene eines HUYGENS'schen Okulars eine Gesichtsfeldblende angebracht, welche aus einer geschwärzten Metallscheibe mit feiner zentraler Bohrung bestand.

Ergebnisse der ultramikroskopischen Untersuchungen.

Die erste Versuchsreihe wurde mit Blei und besonders gereinigtem¹⁾ Bleichlorid ausgeführt. Nach dem Aufschmelzen des

¹⁾ R. LORENZ und W. EITEL, *Z. anorg. Chem.* 91 (1915), 46.

Bleichlorids im Quarztropfenhalter wurde ein sehr kleines Bleistückchen an einem feinem Quarzfaden in die Schmelze eingeführt und die Lösungserscheinung ultramikroskopisch beobachtet. Hierbei sah man deutlich, wie vom geschmolzenen Bleikügelchen dunkle Schlieren ausgingen, doch waren, so oft der Versuch auch wiederholt wurde, keine Kolloidteilchen sichtbar. Eine Wiederholung des Versuches mit Cadmiumchlorid und Cadmium führte zu demselben Ergebnis. Ein Ersatz der Punktlichtlampe durch eine Kohlebogenlampe von größerer spezifischer Helligkeit änderte auch nichts am Ergebnis.

Dieses unerwartete Resultat braucht allerdings noch kein Beweis für eine echte molekulare Auflösung der Metalle zu sein. Es wäre auch möglich, daß die Teilchen nur zu klein sind, um ultramikroskopisch wahrnehmbar zu sein. Es läßt sich jedoch zeigen, daß die nebelartige Schmelzverfärbung aus Teilchen mit einem Durchmesser weit oberhalb der mikroskopischen Sichtbarkeitsgrenze bestehen müßte. Dies kann durch Beobachtung der Absinkgeschwindigkeit der Nebel erfolgen. Entfernt man von einer mit Blei gesättigten Bleichloridschmelze die Flamme, so beobachtet man ein Heruntersinken der gefärbten Zone und zwar werden innerhalb weniger Sekunden Strecken von mehreren Zentimetern zurückgelegt. Aus dieser Sedimentationsgeschwindigkeit ($v \sim 0,1$ cm/sec) läßt sich nach der STOKES'schen Formel $d = \sqrt{\frac{18\eta v}{(\Delta - \delta)g}}$ der Teilchendurchmesser d berechnen. Die zur Berechnung erforderlichen Daten konnten der Arbeit von R. LORENZ und J. LIEBMANN¹⁾ entnommen werden. Der Reibungskoeffizient η ist für PbCl_2 bei 558° gleich 0,0359. Der Dichteunterschied $(\Delta - \delta)$ von Blei und Bleichlorid ist bei derselben Temperatur 5,21. Daraus ergibt sich der Teilchendurchmesser d zu $35,5 \mu$, d. h. es müßte sich um ganz grob disperse Teilchen handeln, die bereits innerhalb mikroskopischer Dimensionen liegen. Selbst um das hundertfache verschiedene Fallgeschwindigkeiten (v) ändern nichts an diesem Ergebnis.

II. Untersuchung der Pyrosole durch ihre Tyndallstrahlung.

Es ließ sich aber auch auf einem völlig verschiedenen Weg zeigen, daß die Auflösung von Blei in Bleichlorid molekular-

¹⁾ Z. phys. Chem. 83 (1913), 475.

dispers erfolgt. Nämlich durch die Untersuchung der Tyndallstrahlung.

Nach der RAYLEIGH'schen Formel ist die Intensität I des seitlich abgebeugten Tyndallichtes der sechsten Potenz des Teilchenradius r proportional: $J = J_0 \frac{r^6 \cdot h}{\lambda^4}$. Hierin ist J_0 die Intensität der einfallenden Strahlung, h eine Konstante und λ die Wellenlänge. Das Auftreten einer kolloiden Phase macht sich daher an der starken Intensitätszunahme des Tyndallichtes bemerkbar. Auch lassen sich aus dem Polarisationszustand des Tyndallichtes wichtige Schlüsse auf Teilchengröße und Form ziehen.

Für die Untersuchung der Pyrosole durch ihre Tyndallstrahlen wurde das Licht einer Bogenlampe durch ein Linsensystem parallel

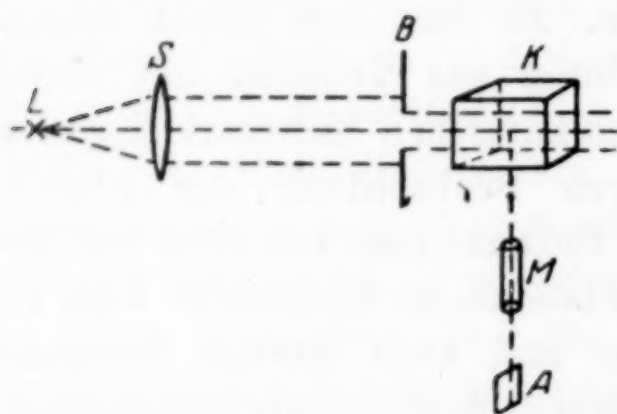


Fig. 2.

Apparatur für die Untersuchung der Tyndallstrahlung der Pyrosole.

gerichtet und durch die Küvette mit dem geschmolzenen Salze gesandt. Fig. 2 gibt schematisch die Versuchsanordnung wieder.

L ist der Bogenlampenkrater, S das Linsensystem, B ein Blende. Senkrecht zum einfallenden Strahl wird das spektral zerlegte ($M =$ Monochromator) Tyndallicht analysiert. In allen Einzelheiten sei auf die Arbeit von LANGE¹⁾ verwiesen. Das reine geschmolzene

Bleichlorid zeigte eine Tyndallstrahlung von ganz geringer Intensität. Das Blei wurde in einem Quarzlöffelchen unter lebhaftem Umrühren in die Schmelze eingebracht. Die Auflösung des Bleis erfolgte unter starker Verfärbung der Schmelze, doch ohne merkliche Intensitätsvermehrung und Änderung im Polarisationszustand des Tyndallichtes. Eine Kolloidbildung ließ sich auch auf diesem Wege nicht nachweisen.

III. Thermodynamische Betrachtung des Lösungsvorganges.

In dem bereits angeführten Buch Pyrosole²⁾ heißt es: „Eine reine Löslichkeit von Metallen in geschmolzenen Salzen wurde von LORENZ zugleich mit der Auffindung der kolloiden Metallnebel in

¹⁾ B. LANGE, *Z. phys. Chem.* 132 (1928), 1.

²⁾ R. LORENZ und W. EITEL, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1926.

Betracht gezogen“ und an anderer Stelle des Buches kommt LORENZ zu dem Schluß, daß die Annahme einer wahren Löslichkeit der Metalle in Salzschnmelzen nicht mehr von der Hand zu weisen ist. Da LORENZ die entscheidenden Experimente aus apparativen Gründen nicht ausführen konnte, sah er sich genötigt, die Metallnebelbildung als ein komplexes Phänomen aufzufassen. Die Ausführung dieser entscheidenden Experimente ergab, daß eine Kolloidbildung beim Lösungsvorgange nicht eintritt. Es fragt sich nur noch, ob die Lösung unter gewissen Umständen nicht auch kolloidal erfolgen kann, da das Lösungsgleichgewicht stark temperaturabhängig ist. Hierüber lassen sich, wie VOLMER¹⁾ gezeigt hat, thermodynamische Ansätze machen. Von der CLAUSIUS-CLAPEYRON'schen Gleichung ausgehend, gelangt VOLMER zu folgendem Ausdruck für die Anzahl Zn der Teilchen mit der Molekülzahl n

$$Zn = J e^{-\frac{\sigma O}{kT}} e^{\int \frac{f(T)}{kT^2} dT} = J' e^{-\frac{\sigma O}{kT}}.$$

σ ist die Grenzflächenspannung beider Phasen bei der absoluten Temperatur T . O ist die Oberfläche des Teilchens mit der Molekülzahl n , k ist die BOLTZMANN'sche Konstante und J' ist die Integrationskonstante, die sich durch einen ebenso einfachen wie inhaltsreichen kinematischen Ansatz auswerten läßt. Danach wird

$$Zn = \frac{J''}{O} e^{-\frac{\sigma O}{kT}}.$$

Ist G die in Lösung gegangene Menge im cm^3 so ist

$$J'' = \frac{2n\pi\sigma^2 G M}{(kT)^2 s^2 N_0},$$

wo M das Molekulargewicht der gelösten Substanz, s ihr spezifisches Gewicht und N_0 die AVOGADRO'sche Zahl ist. Zwischen der Molekülzahl und dem Teilchenradius besteht die Beziehung:

$$n = \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{s}{M} N_0.$$

Hiernach genügt es, die gesamtgelöste Menge pro cm^3 zu bestimmen, um mit Hilfe der Grenzflächenspannung die Zahl der Teilchen, die in jedem Größenintervall vorkommen, zu berechnen.

¹⁾ M. VOLMER, *Z. phys. Chem.*, 125 (1927), 151.

Die Löslichkeit von Blei in Bleichlorid ist bei $T = 833^\circ$ nach LORENZ, VON HEVESY und WOLFF¹⁾ $1,90 \cdot 10^{-5}$ g im cm^3 Salzschnmelze. Die Grenzflächenspannung²⁾ für dieselbe Temperatur ist $\sigma = 157$ dyn/cm. Die numerische Auswertung obiger Gleichungen unter Zugrundelegung dieser Daten, ergibt, daß die Verteilung vollständig nach molekularen Dimensionen verschoben ist.³⁾

IV. Natur des Lösungsvorganges.

Aus den bisherigen Ausführungen geht nur hervor, daß der Lösungsvorgang ohne Kolloidbildung erfolgt, nicht aber wie die Auflösung erfolgt. So bleiben zwei Erscheinungen vorläufig ungeklärt: Die Färbung der Schmelze beim Lösungsvorgang und das Auftreten von Kolloidteilchen in der wiedererstarrten Schmelze.

Man könnte annehmen, daß die Lösung des Metalles in molekularer Verteilung erfolgt, und die Farbe der Schmelze durch die freien Bleimoleküle hervorgerufen ist. Doch kann gezeigt werden, daß die Verhältnisse nicht ganz so einfach liegen.

Ganz allgemein erfolgen Lösungsvorgänge meistens unter chemischer Einwirkung des Lösungsmittels. Mit dem Lösungsvorgang ist eine Solvatation verbunden. Die gelösten Molekeln sind in lockerer Bindung von Molekülen des Lösungsmittels umgeben. Allerdings neigen wir dazu, auch solche Lösungen als molekulare echte Lösungen zu bezeichnen, wenn keine tieferen chemischen Umsetzungen eingetreten sind, und wir durch bloße Änderung der physikalischen Zustandsbedingung zum Ausgangsprodukt zurückgelangen.

Daß bei der Lösung des Bleis das Bleichlorid ebenfalls chemisch beteiligt ist, läßt sich in zweierlei Weise zeigen.

Einmal durch die starke Beeinflussung der Löslichkeit von Blei in Bleichlorid durch Kaliumchloridzusatz. Bei der Zusammensetzung der Schmelze $\text{KCl} \cdot 2\text{PbCl}_2$ wird die gelöste Bleimenge praktisch Null.

Da die Auflösung des Bleis nicht kolloidal erfolgt, kann es sich auch um kein kolloidchemisches Phänomen nach Art der Elektrolytkoagulation handeln. Vielmehr muß der Lösungsvorgang des

¹⁾ R. LORENZ, G. VON HEVESY und E. WOLFF, *Z. phys. Chem.* **76** (1911), 732.

²⁾ R. LORENZ und LIEBMANN, *Z. phys. Chem.* **83** (1913), 459.

³⁾ Eine exakte quantitative Auswertung ist unter diesen Umständen nicht möglich, da die Ableitung voraussetzt, daß $4\pi r^2 \sigma = kT$ ist, für solche Radiuswerte, die groß gegen den Molekülradius sind. Der Schwerpunkt des Integrals darf nicht im Bereich molekularer Dimensionen liegen.

Bleis in Bleichlorid unter Bildung einer Verbindung $Pb_n \cdot PbCl_2$ erklärt werden. Beim Zusatz von KCl werden die Partialvalenzen des $PbCl_2$ durch Bildung von $(Pb_2Cl_5)K$, die durch thermische Analyse¹⁾ nachgewiesen wurden, abgesättigt. Bei dieser Zusammensetzung der Schmelze erfolgt keine Lösung von Pb, da die hierfür erforderlichen $PbCl_2$ -Moleküle bzw. Pb-Ionen nicht vorhanden sind.

Noch deutlicher wird die Bildung einer Verbindung durch Bestimmung der gelösten Bleimenge nach zwei verschiedenen Methoden.

Einmal kann die Löslichkeit des Bleis direkt durch den Gewichtsverlust eines Bleistückes beim Schmelzen in Bleichlorid bestimmt werden.²⁾ Bei 509° ergab sich nach dieser Methode die gelöste Bleimenge in cm³ der Schmelze zu $5,8 \cdot 10^{-4}$ g bei 750° zu $1,55 \cdot 10^{-3}$ g.

Nach einem anderen sehr eleganten titrimetrischen Verfahren³⁾ gelingt es, die wirklich vorhandene Konzentration der Lösung an metallischem Blei zu bestimmen. Hierbei ergeben sich außerordentlich viel geringere Werte für die Löslichkeit. Für 509° ist die gelöste Bleimenge $5 \cdot 10^{-7}$ g, bei 750° $1,5 \cdot 10^{-5}$ g im cm³ Bleichlorid, d. h. nur ein sehr geringer Bruchteil des gelösten Bleis ist als freies Metall in der Schmelze vorhanden, der weitaus größere Anteil ist chemisch gebunden. Formulieren läßt sich der Lösungsvorgang in folgender Weise



Für den analogen Fall der Löslichkeit von Cd in $CdCl_2$ hat A. H. ATEN⁵⁾ die molekulare Größe der entsprechenden Verbindung $(Cd)_nCdCl_2$ bestimmt und die Existenz des Subchlorides wahrscheinlich gemacht. Danach ergibt sich für die Auflösung von Cd in $CdCl_2$ folgende Gleichung



Daß auch in anderen Fällen die Lösung der Metalle unter Bildung von Verbindungen und nicht kolloidal oder molekular erfolgt, zeigt

¹⁾ R. LORENZ und RUCKSTUHL, *Z. anorg. Chem.* **51** (1906), 75.

²⁾ R. LORENZ und A. HELFENTSEIN, *Z. anorg. Chem.* **23** (1900), 255.

³⁾ R. LORENZ, G. VON HEVESY und E. WOLFF, *Z. anorg. Chem.* **83** (1913), 459.

⁴⁾ Inwiefern die Verbindung Pb_nPbCl_2 mit dem Subchlorid $PbCl$ identisch ist, läßt sich nach obigem nicht entscheiden, da die Gleichung $(Pb)_n + PbCl_2 \rightleftharpoons (Pb)_nPbCl_2$ auch für $Pb + PbCl_2 \rightleftharpoons 2PbCl$ gilt. Nach A. WERNER sind viele Subhaloide als Molekülverbindungen aufzufassen, so daß die Frage nach einer Entscheidung zwischen Molekülverbindung und Subhaloid gegenstandslos wird.

⁵⁾ A. H. ATEN, *Z. phys. Chem.* **73** (1910), 578.

das Verhalten der Rubingläser. Es läßt sich nämlich theoretisch ableiten, daß Gold auch in noch so feiner Verteilung stark gefärbte Lösungen bilden müßte. Doch führt die Auflösung von Gold in Glas zu fast farblosen Gläsern, die bekanntlich erst bei erneutem Anlassen die rote Farbe erhalten. Näheres hierüber soll demnächst an anderer Stelle mitgeteilt werden.

Die Färbung der Schmelze beim Lösungsvorgang.

Die Farbe beim Auflösen der Metalle in Salzschnmelzen erklärt sich damit einfach als Farbe der freien Metallmoleküle, und bei der titrimetrischen Pb-Bestimmung wird direkt die Konzentration der freien Bleimoleküle bestimmt.

In Tabelle 1 ist nochmals die Löslichkeit des Pb, wie sie sich für verschiedene Temperaturen nach den beiden Verfahren ergibt, zusammengestellt.

Tabelle 1.

T	L_1	L_2	α
509	$5,80 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-7}$	$8,6 \cdot 10^{-4}$
750	$1,55 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$

L_1 gibt die gesamte in Lösung gegangene Bleimenge in g pro cm^3 an. Danach hat sich bei Erhöhung der Temperatur (T) auf 750° die Löslichkeit etwa verdreifacht, während die Konzentration der freien Bleimoleküle (L_2) sich verdreißigfacht hat. Wie auch von vornherein zu erwarten war, tritt bei Temperaturerhöhung eine beträchtliche Erhöhung der thermischen Dissoziation der Verbindung Pb_nPbCl_2 in freie Pb-Moleküle unter Vergrößerung der Farbintensität der Schmelze ein. Der Dissoziationsgrad läßt sich nach obigen Daten berechnen und ist in der letzten Spalte der Tabelle angegeben.

Das Auftreten von Kolloidteilchen in den wiedererstarrten Schmelzen.

Nach obigem erfolgt die Lösung des Metalls in Salzschnmelzen unter chemischer Beteiligung des Lösungsmittels unter Bildung einer Verbindung. Doch unterliegt diese Verbindung einer thermischen Dissoziation unter Abgabe freier Metallmoleküle, deren Konzentration bei einer Temperaturerhöhung stark zunimmt.

Bei sehr schnellem Abkühlen wird dieses Gleichgewicht einfrieren und das molekular gelöste Metall wird aus der Schmelze je nach

den Abkühlungsbedingungen in mikroskopischen oder ultramikroskopischen Dimensionen auskristallisieren. Im allgemeinen wird aber vorher eine Verschiebung des Gleichgewichtes eintreten. Beim Abkühlen wird sich die eine Komponente (PbCl_2) in fester Form abscheiden und das Gleichgewicht sich nach einer Seite verschieben Pb_nPbCl_2 . Diesem Umstand ist es auch zuzuschreiben, daß die im Schmelzfluß vorhandenen Verbindungen (Subchloride) sich ihrem Nachweis im festen Zustand vielfach entziehen.

Die Färbung reiner Salzschnmelzen.

Bereits beim Aufschmelzen der reinsten Salze tritt oft eine Verfärbung ein. So zeigt geschmolzenes, reines Bleichlorid je nach der Temperatur hell- bis dunkelgelbe Farben. Daß die Färbung der Salzschnmelze auch in diesem Fall durch freie Bleimoleküle hervorgerufen wird, läßt sich durch das Vorhandensein zahlreicher ultramikroskopisch sichtbarer Bleiteilchen in der wiedererstarrten Schnmelze beweisen. Andererseits gelingt es durch Einleiten von Chlor¹⁾ die Schnmelze zu entfärben und zu optisch leeren PbCl_2 -Kristallen zu gelangen.

Wenn NERNST²⁾ den Satz aufstellt, „daß wir für kein Metall ein nicht metallisches Lösungsmittel kennen, das Metalle ohne offenbar chemische Einwirkung zu lösen imstande ist, und aus dem das reine Metall durch einfache Kristallisation zurückgewonnen werden könnte“, so gilt nach obigem dieser Satz nur teilweise, denn in Salzschnmelzen ist Metall — wenn auch in geringer Konzentration — molekular gelöst und scheidet sich beim Erstarren der Schnmelze als solches wieder ab. Allerdings erfolgt die Lösung des Metalls unter chemischer Einwirkung des Lösungsmittels,

Zusammenfassung.

Vorstehende Arbeit beschäftigt sich mit der Frage nach der Natur des Lösungsvorganges von Metallen in Salzschnmelzen bei hohen Temperaturen.

1. Daß die Auflösung der Metalle nicht kolloidal erfolgt, läßt sich ultramikroskopisch und durch Untersuchung des Tyndalllichtes zeigen.

¹⁾ R. LORENZ und W. EITEL, *Z. anorg. Chem.* 91 (1915), 46.

²⁾ W. NERNST, In allen Auflagen seiner „Theoretischen Chemie“ zuletzt 11. bis 15. Auflage, Stuttgart 1926, S. 474.

2. Eine thermodynamische Betrachtung begründet dieses Ergebnis.

3. Es läßt sich in mehrfacher Weise zeigen, daß die Auflösung unter chemischer Einwirkung der Salzschnelze unter Bildung einer Verbindung (Subhaloid) erfolgt.

4. Diese Verbindung dissoziiert thermisch unter Abgabe freier Metallmoleküle, die als solche in der Schnelze vorhanden sind.

5. Die Farbe der Metallsalzschnelzen wird durch diese freien Metallmoleküle bewirkt, die auch in metallfreien reinen Salzschnelzen auftreten und deren Färbung verursachen.

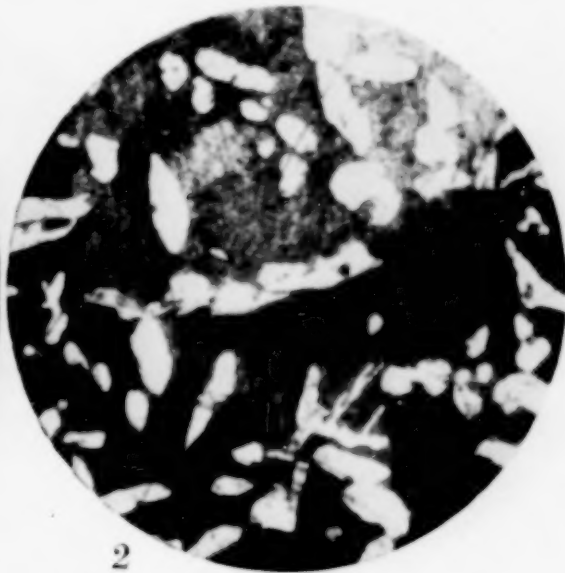
6. Beim Erstarren scheidet sich das molekular gelöste Metall in ultramikroskopisch nachweisbarer Form aus.

Berlin-Dahlem, Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Februar 1928.



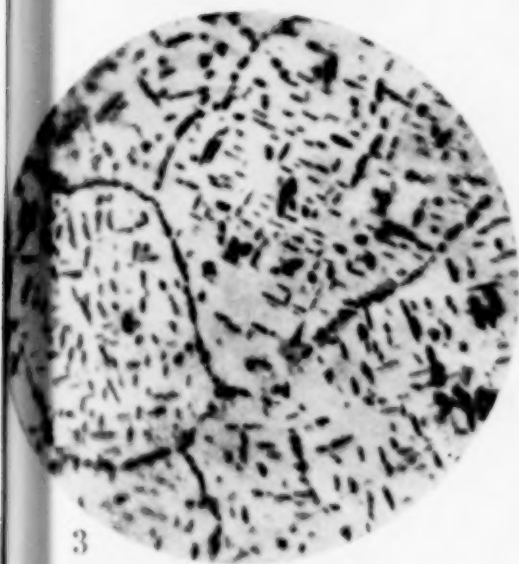
1



2

Fig. 1. 150 mal vergrößert.
 $\text{FeCl}_3 + \text{CrO}_3$,
 Mn 29,0 ‰, Al 4,0 ‰,
 Cu 67,0 ‰.

3 St. bei 600° getempert,
 abgeschreckt.



3



4

Fig. 2. 150 mal vergrößert.
 $\text{FeCl}_3 + \text{CrO}_3$,
 Mn 13,9 ‰, Al 8,0 ‰,
 Cu 78,1 ‰.

3 St. bei 600° getempert,
 abgeschreckt.

Fig. 3. 150 mal vergrößert.
 $\text{FeCl}_3 + \text{CrO}_3$,
 Mn 26,0 ‰, Al 14,0 ‰,
 Cu 60,0 ‰.

15 St. bei 575° getempert,
 abgeschreckt.

Fig. 4. 150 mal vergrößert.
 $\text{FeCl}_3 + \text{CrO}_3$,
 Mn 13,0 ‰, Al 14,0 ‰,
 Cu 73,0 ‰.

3 St. bei 565° getempert,
 abgeschreckt.



5



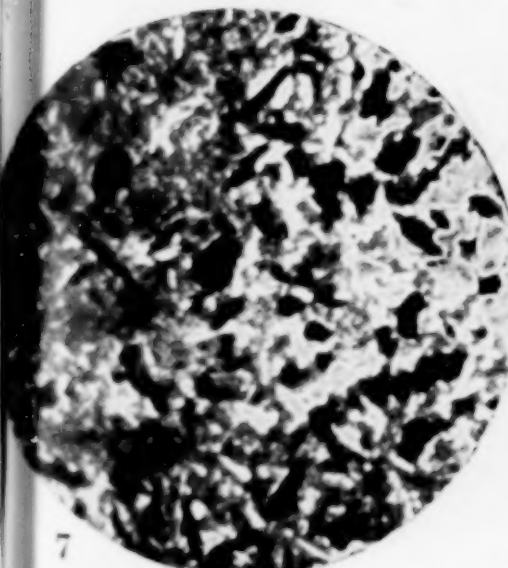
6

Fig. 5. 80 mal vergrößert.
 $\text{FeCl}_3 + \text{CrO}_3$,
 Mn 14,0 ‰, Al 10,5 ‰,
 Cu 75,5 ‰.

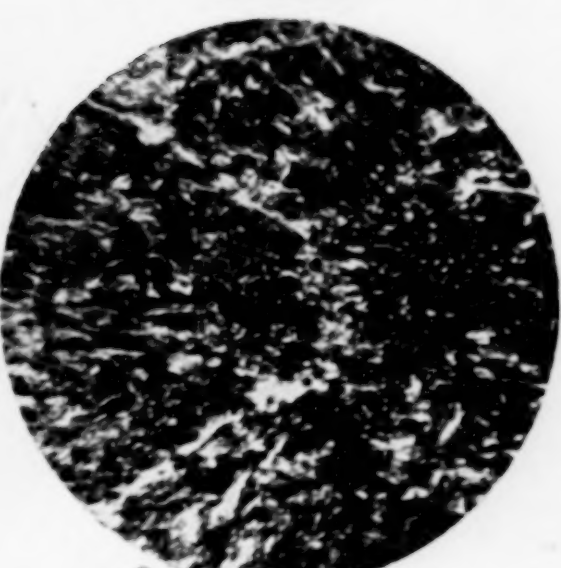
abgeschreckt von 700°.
 100 St. bei 200° gealtert.

Fig. 6. 300 mal vergrößert.
 $\text{FeCl}_3 + \text{CrO}_3$,
 Mn 14,0 ‰, Al 10,5 ‰,
 Cu 75,5 ‰.

5 St. bei 460° getempert,
 abgeschreckt.



7



8

Fig. 7. 500 mal vergrößert.
 $\text{FeCl}_3 + \text{CrO}_3$,
 Mn 14,0 ‰, Al 10,5 ‰,
 Cu 75,5 ‰.

50 St. bei 380° gealtert.

Fig. 8. 500 mal vergrößert.
 $\text{FeCl}_3 + \text{CrO}_3$,
 Mn 14,0 ‰, Al 10,5 ‰,
 Cu 75,5 ‰.

1000 St. bei 300° gealtert.





Fig. 1. 1000 Stunden bei 80° gealtert.
HCl 1 : 5 + FeCl₃. 150 ×



Fig. 2. 80 Minuten bei 235° gealtert.
HCl 1 : 5 + FeCl₃. 150 ×



Fig. 3. 150 ×
3 1/2 Stunden bei 235° gealtert. HCl 1 : 5 + FeCl₃.



Fig. 4. 7 ×



Fig. 5. 150 ×
8 3/4 Stunde bei 235 gealtert. HCl 1 : 5 + FeCl₃.



Fig. 6. 7 ×





Fig. 7. $150\times$
12 Stunden bei 235° gealtert. $\text{HCl } 1:5 + \text{FeCl}_3$.



Fig. 8. $7\times$

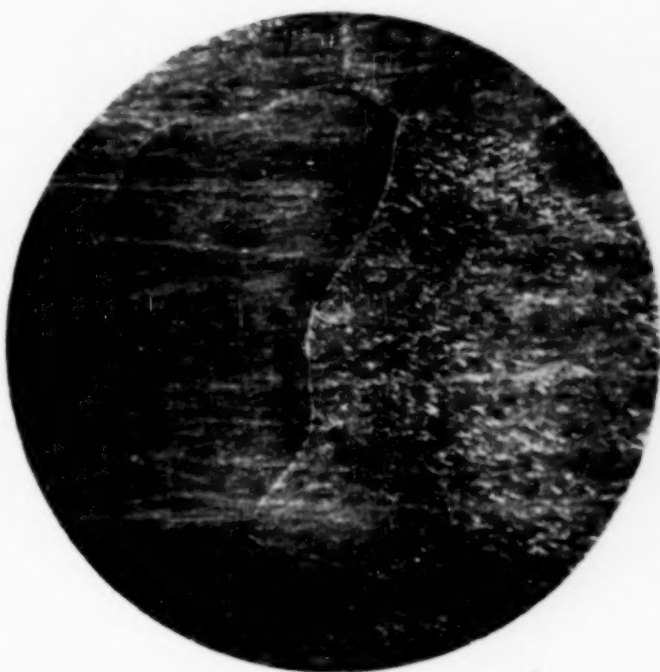


Fig. 9. $150\times$
25 Stunden bei 235° gealtert. $\text{HCl } 1:5 + \text{FeCl}_3$.



Fig. 10. $7\times$

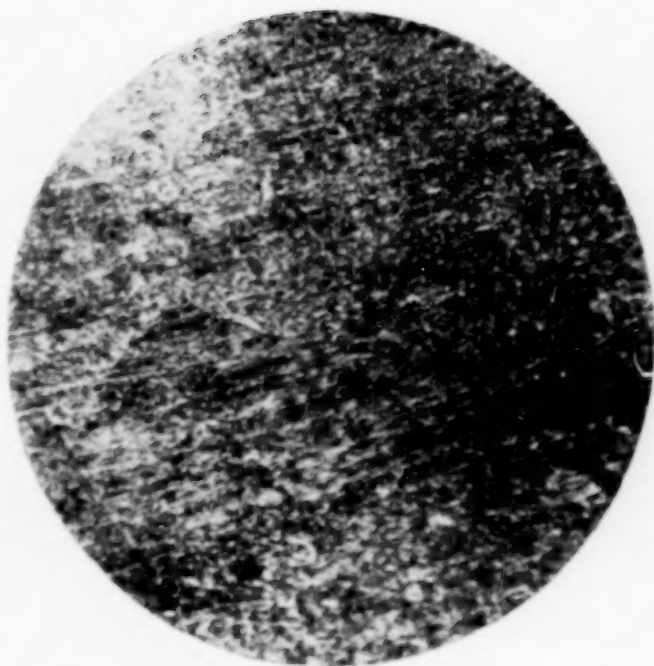


Fig. 11. 36 Stunden bei 235° gealtert.
 $\text{HCl } 1:5 + \text{FeCl}_3$. $150\times$



Fig. 12. 300 Stunden bei 302° gealtert.
 $\text{HCl } 1:5 + \text{FeCl}_3$. $1000\times$

FR. HEUSLER

Verlag von Leopold Voss in Leipzig



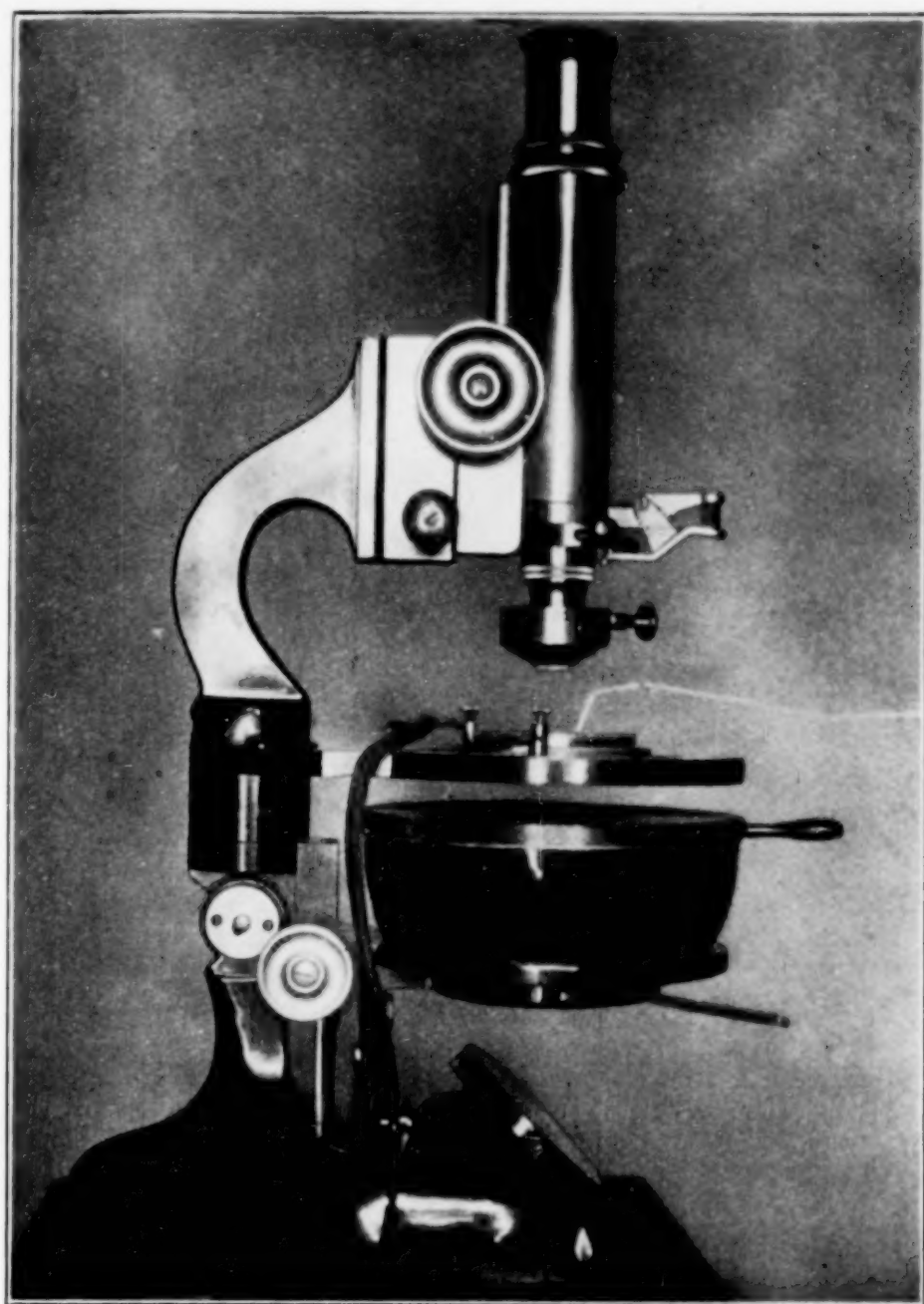


Fig. 1. Erhitzungsultramikroskop

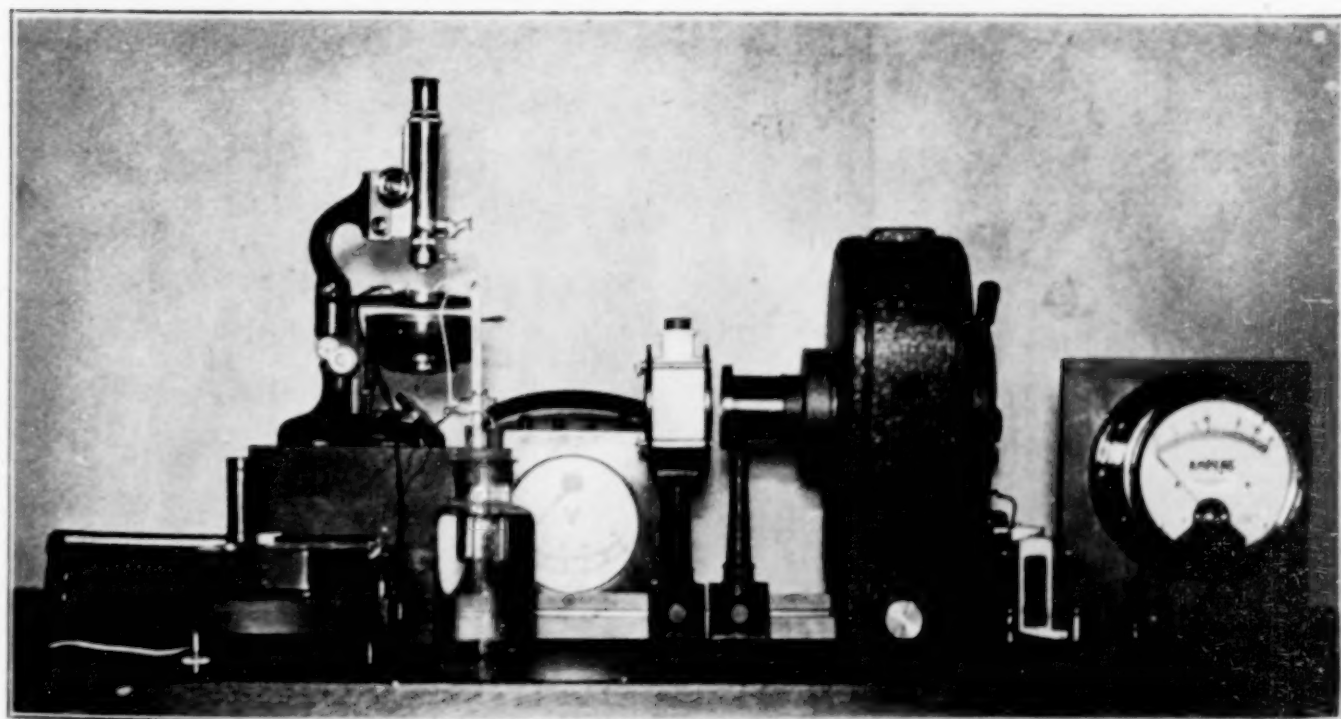


Fig. 2. Erhitzungsultramikroskopische Untersuchungsanordnung

W. EITEL und B. LANGE

Verlag von Leopold Voss in Leipzig



Über feste Ketten, insbesondere Thermoketten fester Elektrolyte.

VON HERMANN REINHOLD.

Mit 15 Figuren im Text.

Die erste Kenntnis thermoelektrischer Erscheinungen zwischen Metallen und geschmolzenen oder festen Salzen reicht fast 100 Jahre zurück. Ihr Nachweis (TH. ANDREWS 1837)¹⁾ erfolgte wenige Jahre nach der Auffindung des Seebeckeffektes bei metallischen Leitern (1821) und der FARADAY'schen Entdeckung des elektrolytischen Leitvermögens geschmolzener Salze. In der Folgezeit sind dann wohl noch mancherlei qualitative Beobachtungen in dieser Richtung gemacht worden, sie auch quantitativ auszuwerten ist jedoch fast nirgends gelungen. Auch eine erst vor kurzem noch erschienene Arbeit von JOH. THIELE²⁾ geht, ihrem Arbeitsplan entsprechend, über die Bestimmung der Richtung des thermoelektrischen Stromes in festen Salzen, die in Verbindung mit Platinelektroden stehen, nicht hinaus. Es kann deshalb auch von einer Theorie der festen elektrolytischen Thermoketten zurzeit noch nicht die Rede sein — im Gegensatz zu den rein metallischen Thermoelementen, die eine viel eingehendere experimentelle und theoretische Untersuchung erfahren haben, ohne daß freilich auch hier von einer befriedigenden Lösung des Problems gesprochen werden könnte.

Die wichtigste und experimentell am besten fundierte Theorie, zu der das Studium der metallischen Thermoelemente geführt hat, ist die thermodynamische Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen, durch die die elektrischen Effekte mit calorischen Effekten in Beziehung gesetzt werden, die in einem stromliefernden Thermoelement beobachtet werden können. Der wesentlichste Inhalt

¹⁾ Eine ausführliche Darstellung der älteren Versuche findet sich bei RICHARD LORENZ, *Elektrolyse geschmolzener Salze*, Teil III, Halle 1906.

²⁾ JOH. THIELE, *Phys. Ztschr.* 26 (1925), 321.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 171.

dieser Theorie kann durch folgende Beziehung zusammengefaßt werden:

$$dE = \pi_{T_2} - \pi_{T_1} + \int_{T_1}^{T_2} \sigma_2 \cdot dT - \int_{T_1}^{T_2} \sigma_1 \cdot dT, \quad (1)$$

worin dE die E.M.K. des Thermoelementes, π den Peltierkoeffizienten und σ den Thomsonkoeffizienten bedeuten. Da die thermodynamische Theorie lediglich eine Anwendung der beiden ersten Hauptsätze der Thermodynamik auf die als gegeben angenommenen drei Materialkonstanten der Gleichung (1) darstellt, ohne über die physikalische Natur der thermoelektrischen Vorgänge irgendwelche Voraussetzungen zu machen, so wird man annehmen dürfen, daß die Gleichung auch für feste elektrolytische Systeme Gültigkeit besitzt, sofern bei ihnen Thermokräfte überhaupt auftreten.

Die Diskussion der Gleichung (1), die die E.M.K. des Thermoelementes mit calorischen Effekten verknüpft, die teils an der Berührungsstelle zweier verschiedener Leiter (Heterogeneffekt = Peltiereffekt), teils in homogenen Leitern auftreten, in denen ein Temperaturgefälle besteht (Homogeneffekt = Thomsoneffekt), hat zu der Vermutung geführt, daß auch in homogenen Leitern die Ausbildung von Thermoströmen möglich sein muß, wenn in ihnen ein Temperaturgefälle aufrecht erhalten wird. Ähnlich nämlich, wie im heterogenen Leiterkreis der (elektrische) Seebeckeffekt als Inversion des (calorischen) Peltiereffektes angesehen werden muß, ist aus Analogie- und Symmetriegründen die Existenz eines inversen Thomsoneffektes, also eines elektrischen Effektes in homogenen Leitern (Benedickseffekt) zu fordern. BENEDICKS erläutert diese Forderung durch folgendes Schema:

	Der Leiterkreis besteht aus	
	zwei Leitern (Heterogeneffekt)	einem Leiter (Homogeneffekt)
Temperaturdifferenz ergibt elektrischen Strom	Seebeckeffekt	Benedickseffekt
Elektrischer Strom ergibt Temperaturdifferenz	Peltiereffekt	Thomsonseffekt

An Bemühungen, diesen „thermoelektrischen Effekt erster Art“ experimentell nachzuweisen, hat es nicht gefehlt, aber erst in den Jahren 1916—1918 gelang es BENEDICKS¹⁾ in sehr umfangreichen

¹⁾ BENEDICKS, *Ann. d. Phys.* 55 (1918), 1 u. 103; 62 (1920), 185. Bei der Nachprüfung der Versuche, die von verschiedenen Seiten erfolgt ist (Literatur vgl.

Untersuchungen, die Existenz dieses Effektes, wenn auch nur qualitativ, bei metallischen Leitern zu beobachten. Auf indirektem Wege haben DUANE¹⁾ und PODSZUS²⁾ den gleichen Nachweis für Thermoketten führen können, die aus elektrolytisch leitenden wäßrigen Lösungen aufgebaut waren, indem sie die osmotisch-thermodynamische Theorie von NERNST auf diese Ketten anwandten. Es darf danach angenommen werden, daß auch in festen elektrolytischen Thermoketten derartige, durch das Bestehen eines Temperaturgefälles bedingte thermoelektrische Kräfte auftreten müssen.

Die Thermokraft ist demnach als eine komplexe Größe aufzufassen, die in zwei Komponenten zerlegt gedacht werden kann, von denen die eine, entsprechend den calorischen Heterogeneffekten, an den sogenannten „Lötstellen“ der beiden Leiter lokalisiert ist, während die andere, entsprechend den calorischen Homogeneffekten, durch Kräfte bedingt ist, die in den beiden homogenen Leitern zur Ausbildung kommen, wenn in ihnen ein Temperaturgefälle besteht. Die Aussichten, eine quantitative Trennung dieser beiden Komponenten auf experimentellem Wege durchzuführen, sind nun freilich sehr gering. JOH. THIELE³⁾ suchte, um den elektrischen Homogeneffekt bei festen elektrolytischen Thermoketten direkt bestimmen zu können, die an den „Lötstellen“ auftretenden Thermokräfte dadurch auszuschalten, daß er bei seinen Untersuchungen „unangreifbare“ Elektroden aus Platin verwandte, deren „Lösungstension“ gegenüber den festen Elektrolyten von der Temperatur unabhängig, nämlich gleich Null zu setzen ist. Wie sich weiter unten zeigen wird, entspricht die in diesen Ketten beobachtbare Thermokraft nicht, jedenfalls nicht quantitativ, dem gesuchten Effekt, über dessen Größe und Richtung die Versuche THIELE's schon deshalb kein zuverlässiges Urteil gestatten, weil sie durch Gegenkräfte der Polarisierung, die durch die Thermokraft selbst hervorgerufen werden, entstellt sind. Deshalb kann die Frage, ob die elektrischen Heterogeneffekte, wie THIELE annimmt, durch die Verwendung unangreifbarer Elektroden,

Handbuch d. Physik, Bd. XIII, Artikel Thermoelektrizität, v. G. LASKI) konnten z. T. die Ergebnisse BENEDICKS' nicht bestätigt werden. Mehrere Autoren bestreiten auf Grund ihrer Versuche die Existenz eines elektrischen Homogeneffektes.

¹⁾ DUANE, *Wied. Ann.* 65 (1898), 374.

²⁾ PODSZUS, *Ann. d. Phys.* 27 (1908), 859; vgl. NERNST, *Theoretische Chemie*, 8. u. 10. Aufl. S. 862.

³⁾ l. c.

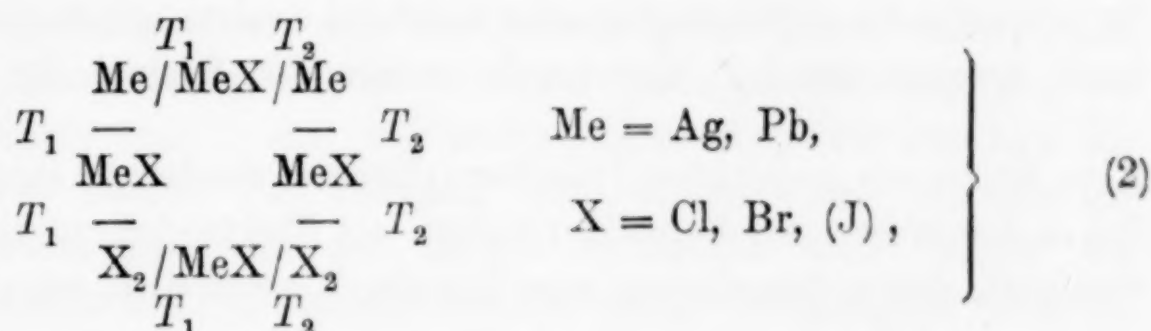
auch wenn wir von den Polarisationskräften absehen, wirksam ausgeschaltet werden können, hier unerörtet bleiben. Prinzipiell bleibt jedoch die Möglichkeit einer quantitativen Zerlegung der gesamten Thermokraft in ihre beiden Komponenten, wenigstens auf indirektem Wege, bestehen, indem man etwa versuchen könnte, eine der Komponenten aus anderen bekannten Größen zu berechnen. Wenn die gesamte Thermokraft der Kette experimentell bestimmt werden kann, ergibt sich die zweite dann ohne weiteres als Differenz.

Bei der systematischen Untersuchung fester elektrolytischer Thermoketten, über die im folgenden berichtet werden soll, ergaben sich nun in der Tat neue Gesichtspunkte, die zu einer Lösung der Aufgabe auf dem angedeuteten Wege geführt haben. Die Möglichkeit dazu ist dadurch gegeben, daß bei den elektrolytischen Thermoketten, im Gegensatz zu den rein metallischen, die Stromlieferung ähnlich wie bei den galvanischen Elementen von einem Materietransport begleitet wird. Wenn es gelingt, diesen Stoffumsatz im einzelnen Falle einwandfrei zu bestimmen, dann ist man damit auch in der Lage, die Thermokraft, wenigstens soweit sie durch die stofflichen Änderungen bedingt ist, nicht wie bei der genannten älteren thermodynamischen Theorie auf calorische Größen, sondern auf die thermischen Eigenschaften der reagierenden Stoffe zurückzuführen. Die Berechnung dieser Komponente wird also möglich in allen den Fällen, wo die thermodynamischen Energiegrößen der reinen Stoffe, die an den Vorgängen in der Kette teilnehmen, bekannt sind. Es wurden deshalb hier vorwiegend solche Thermoketten untersucht, bei denen diese Bedingung erfüllt ist. Um ferner auch eine etwaige zweite Komponente der Thermokraft (s. o.) exakt berechnen zu können, wurden nur solche Systeme ausgewählt, die in bezug auf die Elektrodevorgänge reversibel sind, also im Gegensatz zu den Ketten mit unangreifbaren Elektroden eine wohldefinierte elektromotorische Kraft besitzen. Dieser zweiten Bedingung genügen zwei Arten von festen elektrolytischen Thermoketten, nämlich Ketten mit Metallelektroden vom Typus: $\text{Me} / \text{MeX} / \text{Me}$, und solche mit Gas-
elektroden vom Typus: $\text{X}_2 / \text{MeX} / \text{X}_2$, wobei Me ein Metall, MeX
ein Metallhaloid, und X_2 ein Halogen bedeuten.

Um die Ergebnisse dieser Untersuchungen experimentell kontrollieren zu können, war es erwünscht, im gleichen Temperaturgebiet, in welchem die Thermoketten gemessen wurden, auch die

entsprechenden isothermen chemischen Ketten, also Ketten vom Typus: $\text{Me}/\text{MeX}/\text{X}_2$ zu untersuchen, deren E.M.K.-Temperaturkurve als Differenz der E.M.K. der beiden Thermoketten dargestellt werden kann. Diese Bestimmung ist besonders auch aus dem Grunde von Bedeutung, weil damit die Möglichkeit gegeben ist, die Anwendbarkeit der thermodynamischen Prinzipien, die durch das NERNST'sche Wärmetheorem gegeben sind, auf Ketten dieser Art zu prüfen und damit auch für die festen elektrolytischen Thermoketten sicherzustellen. Durch diese Erweiterung des Arbeitsplanes erhält die Theorie der Thermoketten, zu der die Untersuchungen geführt haben, eine gesicherte experimentelle und theoretische Grundlage.

Der gesamte angegebene Arbeitsplan wird durch folgendes Schema veranschaulicht:



welches den Zusammenhang der drei genannten Typen von Ketten ohne weiteres erkennen läßt. Für die isothermen Ketten ergibt sich noch eine zweite Möglichkeit der experimentellen Kontrolle, die durch folgendes Schema angedeutet wird:



Auch von dieser Möglichkeit, die gefundenen Werte experimentell zu kontrollieren, wurde Gebrauch gemacht. Insgesamt ergibt sich so für je zwei feste Elektrolyte ein System von 7 Ketten (4 Thermoketten: $\text{Me}^I/\text{Me}^I\text{X}/\text{Me}^I$; $\text{Me}^{II}/\text{Me}^{II}\text{X}/\text{Me}^{II}$; $\text{X}_2/\text{Me}^I\text{X}/\text{X}_2$; $\text{X}_2/\text{Me}^{II}\text{X}/\text{X}_2$; zwei isotherme chemische Ketten: $\text{Me}^I/\text{Me}^I\text{X}/\text{X}_2$; $\text{Me}^{II}/\text{Me}^{II}\text{X}/\text{X}_2$, und eine Daniellkette: $\text{Me}^I/\text{Me}^I\text{X}/\text{Me}^{II}\text{X}/\text{Me}^{II}$), die in der durch die beiden Schemata gekennzeichneten Weise miteinander verbunden sind. Gelingt es also, die experimentellen Ergebnisse der sieben Meßreihen miteinander in Übereinstimmung zu bringen, so darf man für die Richtigkeit der Messung jeder einzelnen von ihnen einen hohen Grad von Zuverlässigkeit in Anspruch nehmen.

Experimenteller Teil.

I. Die Bestimmung der chemischen Vorgänge in festen elektrolytischen Thermoketten.

Die Grundlage für eine Berechnung der elektromotorischen Kraft fester elektrolytischer Thermoketten aus thermischen Größen bildet, wie bei den isothermen galvanischen Elementen, die Kenntnis der in den stromliefernden Ketten sich abspielenden Vorgänge. Zu ihrer Bestimmung gibt es zwei Möglichkeiten, von denen die direkte experimentelle Methode zuerst an einem geeigneten Beispiel besprochen werden soll. Die Versuchsanordnung war hierbei ganz ähnlich derjenigen, wie sie bei den Versuchen zur Bestimmung der Überföhrungszahlen nach der TUBANDT'schen Methode benutzt wird, nur mit dem Unterschied, daß an Stelle der sonst angelegten äußeren Stromquelle die elektromotorische Kraft im System selbst als Thermokraft erzeugt wurde. Untersucht wurde das System $\text{Ag}/\text{AgJ}/\text{Ag}$:
 $\text{T}_1 \quad \text{T}_2$

Eine Reihe von gepreßten Jodsilberzylindern wurden in einer kleinen Schraubenpresse mit Feinsilberplatten als Elektroden zu einer Kette vereinigt, deren Anordnung aus Tabelle 1 ersichtlich ist. Mit Hilfe

Tabelle 1.

Ag/AgJ/Ag.

$t^\circ \text{ C}$		Gewicht vor d. Versuch	Gewicht nach d. Versuch	Gewichts- änderung
etwa 220	Ag-Elektrode	2,9610	3,0312	+ 0,0702
	AgJ-Zyl. I	7,5376	7,5376	0,0000
	" " II	8,6026	8,6026	0,0000
	" " III	8,5082	8,5082	0,0000
	" " IV	5,0846	5,0846	0,0000
etwa 490	Ag-Elektrode	2,7202	2,6498	- 0,0704

Im Coulometer abgeschiedenes Ag 0,0704

eines kleinen elektrischen Tiegelofens wurde das System derart erhitzt, daß die obere (kältere) „Lötstelle“ eine Temperatur von etwa 220° , die untere eine solche von etwa 490° besaß. Dann wurde die Kette über ein Milliamperemeter und ein Silbergewichtscoulometer kurz geschlossen, wobei vom System bei einer Temperaturdifferenz von etwa 270° ein Strom von sehr konstanter Stromstärke (2 M.A.) geliefert wurde, der innerhalb der Kette vom heißen zum kalten Pol ging. Vor und nach dem Versuch wurden die einzelnen Teile des Systems sowie das Coulometer gewogen. Aus den Ge-

wichtsänderungen kann, wie bei den Überführungsversuchen, der gesamte Vorgang, der sich in der Thermokette während des Versuches abgespielt hat, exakt bestimmt werden. Wie man sieht (Tabelle 1), hat die auf höherer Temperatur befindliche Silberelektrode um genau so viel an Gewicht verloren, als Silber durch den Strom im Coulometer abgeschieden worden ist. Um den gleichen Betrag hat die kältere Silberelektrode an Gewicht zugenommen, während sämtliche Jodsilberzylinder vollständig unverändert geblieben sind. Der gesamte in der Kette sich abspielende Vorgang besteht also lediglich in einer elektrolytischen Verschiebung von metallischem Silber durch das feste Salz hindurch vom heißen zum kalten Pol. Damit ist in diesem einen Fall die Aufgabe auf experimentellem Wege vollkommen exakt gelöst. Nicht immer freilich liegen die Verhältnisse so einfach. Oft ergeben sich bei der direkten Bestimmung schon dadurch Schwierigkeiten, daß die Mehrzahl der festen Salze, auch bei hohen Temperaturen, nur ein sehr geringes Leitvermögen besitzen. Ferner macht sich bei kathodischer Metallabscheidung bei den meisten Salzen die Neigung zur Bildung von Metallfäden störend bemerkbar, die bei diesen Versuchen nicht durch die üblichen Hilfsmittel verhindert werden kann. Glücklicherweise erübrigt sich aber die direkte Bestimmung der Vorgänge bei all den Ketten, bei denen außer der Richtung des thermoelektrischen Stromes die Überführungszahlen des festen Elektrolyten bekannt sind. Damit ist ja der sich abspielende Vorgang eindeutig festgelegt. Da, wie TUBANDT¹⁾ gezeigt hat, feste binäre Salze den elektrischen Strom in der Regel entweder nur aniontisch oder nur kationtisch leiten und in allen Thermoketten, wie in Übereinstimmung mit THIELE gefunden wurde, der positive Strom vom heißen zum kalten Pol fließt, so ergeben sich, wenn man des weiteren noch das Elektrodenmaterial berücksichtigt, insgesamt vier Typen von festen elektrolytischen Thermoketten, die sich in bezug auf die in ihnen sich abspielenden Reaktionen voneinander unterscheiden. Eine Übersicht der möglichen Fälle sowie der Reaktionen zeigt Tabelle 2, die nach den eben gemachten Angaben wohl keiner Erläuterung mehr bedarf. Wir sind damit bereits im Besitz aller Daten, die für eine thermodynamische Behandlung der einzelnen Ketten erforderlich sind und werden von ihnen später Gebrauch machen.

¹⁾ TUBANDT, Literatur vgl. Handbuch d. Phys., Bd. XIII, Artikel: Elektrolytische Leitung in festen Körpern, von v. HEVESY.

Tabelle 2.¹⁾

	Kationisch leitende Salze	Anionisch leitende Salze
I. Metallelektroden $\text{Me}/\text{MeX}/\text{Me}$ $T_1 \quad T_2$	a) $\text{Me}_{T_2} \longrightarrow \text{Me}_{T_1}$	b) $\text{Me}_{T_2} + \text{MeX}_{T_1} \longrightarrow \text{Me}_{T_1} + \text{MeX}_{T_2}$
II. Gaselektroden $\text{X}_2/\text{MeX}/\text{X}_2$ $T_1 \quad T_2$	a) $\frac{1}{2} \text{X}_{2T_1} + \text{MeX}_{T_2} \longrightarrow \frac{1}{2} \text{X}_{2T_2} + \text{MeX}_{T_1}$	b) $\text{X}_{2T_1} \longrightarrow \text{X}_{2T_2}$

In der Einleitung ist bereits darauf hingewiesen worden, daß Ketten mit „unangreifbaren“ Elektroden zum quantitativen Studium fester elektrolytischer Thermoketten ungeeignet sind. Zum Beweis, daß in diesen Fällen Polarisationskräfte auftreten, wurde der in Tabelle 1 verzeichnete Versuch mit denselben Jodsilberzylindern wiederholt, nur mit der Modifikation, daß statt der Silberelektroden solche aus Platin verwendet wurden. Die Anordnung entspricht den von THIELE untersuchten Thermoketten. Auch hier fließt, wie bei allen Thermoketten dieser Art, der positive Strom vom heißen zum kalten Pol. Es zeigte sich jedoch, daß — bei den gleichen Temperaturen der „Lötstellen“ und dem gleichen Widerstand der Kette wie beim ersten Versuch — die Stromstärke nach einem anfänglichen kräftigen Stromstoß erheblich geringer war (10^{-7} Amp., statt $2 \cdot 10^{-3}$ Amp.). Zudem war sie nicht konstant, wie bei Versuch 1, sondern schwankte dauernd und ging zeitweilig bis auf Null zurück. Es bedarf keiner besonderen Erklärung, daß es sich hier um Polarisationskräfte handelt, die der primären Thermokraft entgegenwirken. Sie können so stark werden, daß die Richtung des Gesamtstroms sich umkehrt, wenn man die Kette bei höherer Temperatur durch den dann verhältnismäßig starken thermoelektrischen Strom polarisiert und dann abkühlen läßt. Mit dieser Feststellung dürfte zugleich die von den älteren Autoren bisweilen beobachtete Umkehr der Stromrichtung bei festen oder geschmolzenen elektrolytischen Thermoketten ihre Erklärung finden.

II. Die Messung der elektromotorischen Kraft fester elektrolytischer Thermoketten.

Zur Messung der Thermokraft der verschiedenen Ketten wurde eine Anzahl von Apparaten konstruiert, von denen nur die beschrieben werden sollen, die zur endgültigen Messung benutzt worden sind. Verhältnis-

¹⁾ $T_2 > T_1$.

mäßig einfach war die Herstellung der Silbersalzthermoketten mit Silberelektroden: In Glas- oder Quarzrohre von 2–5 mm innerem Durchmesser und 10–20 cm Länge, in deren Enden Feinsilberdrähte als Elektroden eingeführt waren, wurden die betreffenden Salze in zusammenhängender Schicht eingeschmolzen. Dicht neben den „Lötstellen“ wurden die Schutzrohre für die Thermoelemente (Silber–Konstantan), mit denen die Temperaturen gemessen wurden, befestigt. Zum besseren Wärmeausgleich wurden von beiden Seiten her über die „Lötstellen“ dickwandige Eisenrohre geschoben. Mit Hilfe zweier kleiner elektrischer Widerstandsöfen, die so über das System geschoben wurden, daß sich die „Lötstellen“ der Ketten in den Ofenmitten befanden, während die Ofen selbst über der Mitte der Kette aneinanderstießen, konnten die Temperaturen beider „Lötstellen“ unabhängig voneinander beliebig eingestellt werden. Die Temperaturverteilung innerhalb der Kette war bei dieser Anordnung so, daß sie nirgends niedriger war, als an der jeweils kälteren „Lötstelle“. Während der einzelnen Messungen wurde die eine „Lötstelle“ stets auf konstanter Temperatur gehalten, die, um keinen allzu großen Widerstand in der Kette zu haben, ziemlich hoch, meist zu 350°C, gewählt wurde. Damit wurde zugleich erreicht, daß Fehler bei der Temperaturbestimmung, der Hauptfehlerquelle der Messungen, nur für die „Lötstelle“, deren Temperatur variiert wurde, ins Gewicht fielen, während etwaige Fehler bei der Temperaturbestimmung der auf konstanter Temperatur gehaltenen „Lötstelle“ sich kompensierten. Die Verbindung der Elektroden mit der Meßapparatur wurde außerhalb der Öfen durch Klemmschrauben hergestellt. Die Entfernung der Verbindungsstellen von den „Lötstellen“ der Ketten betrug etwa 30 cm. Bei der verhältnismäßig kleinen Thermokraft, die metallische Thermoelemente im Vergleich zu den hier untersuchten besitzen, konnten weitere Maßnahmen zu ihrer Ausschaltung an den Verbindungsstellen unterbleiben. — Die Messung der elektromotorischen Kräfte erfolgte bei allen Thermoketten und isothermen Ketten mit dem WILSMORE'schen Kompensationsapparat mit einem Spiegelgalvanometer als Nullinstrument.

Zur Messung der Bleichloridthermokette mit Bleielektroden wurde ein weites U-Rohr (Fig. 1) benutzt, in dessen einem Schenkel das Bleichlorid eingeschmolzen wurde. Nach dem Erstarren wurde auf die beiden Enden der Säule Blei „Kahlbaum“ aufgeschmolzen, in das die Schutzrohre der Thermoelemente bis zu den Berührungsstellen Blei–Bleichlorid direkt eingeführt wurden.

Um auch oberhalb des Bleischmelzpunktes (327°) Messungen ausführen zu können, wurde die Kette bei senkrechter Stellung des U-Rohres gemessen.

Für die Messung der Thermoketten mit Chlorelektroden wurden zwei verschiedene Apparate konstruiert, bei denen die Verwendung von gefetteten Glasschliffen und -hähnen vollständig vermieden wurde. Fig. 2 zeigt den

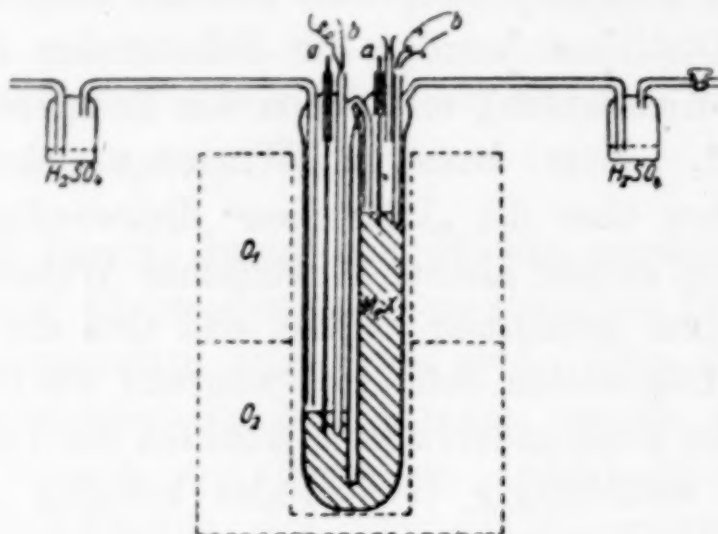
Fig. 1.¹⁾

Fig. 3.

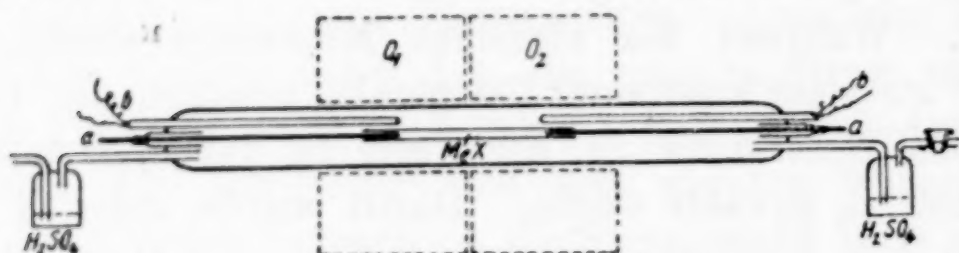


Fig. 2.

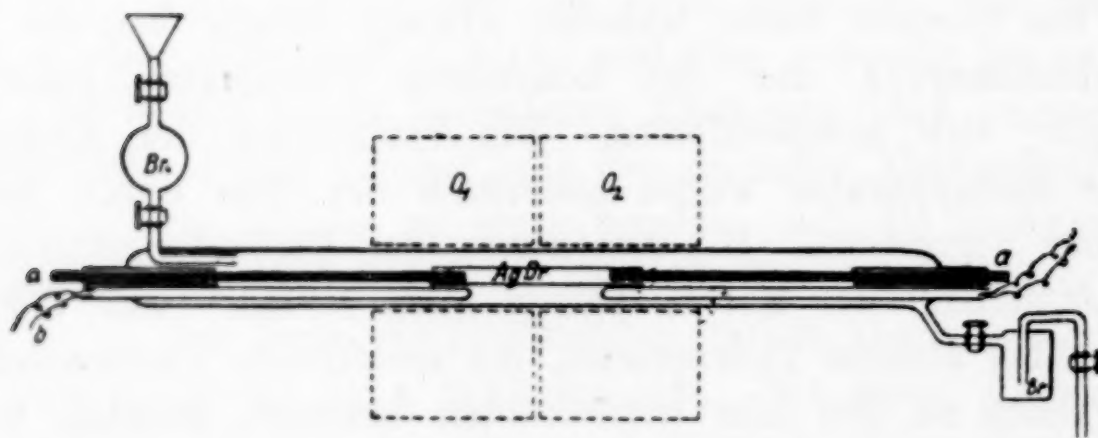


Fig. 4.

Apparat, der hauptsächlich zur Messung der Chlorsilberthermokette diene. Als Elektrodenmaterial wurden bei allen Ketten mit Halogenelektroden in das Salz eingeschmolzene Graphitstäbe²⁾ verwendet. Die ganze Thermokette befand

¹⁾ Bei den Figg. 1–8 bedeuten: a) Graphitelektroden, b) Thermoelemente, c) Überhitzer, d) Bromvorratsgefäß, O elektrische Ofen.

²⁾ Die (dochtlosen) Graphitstäbe (5 mm Durchmesser, 30 cm Länge) wurden von der Firma Gebr. Siemens, Berlin, bezogen und enthielten nach Angabe der Firma 0,5 % Verunreinigungen, die hauptsächlich aus Siliciumcarbid bestanden. Vor ihrer Benutzung wurden sie im Chlorstrom ausgeglüht.

sich in einem nach außen durch Schwefelsäure abgeschlossenen Gasraum, durch den ein Strom von Chlor¹⁾ geleitet wurde. Die Ketten wurden bei konstantem Chlordruck gemessen. Die Enden der mit der Apparatur fest verblasenen Thermoelementschutzrohre befanden sich auf gleicher Höhe mit den „Lötstellen“ der festen Thermoketten. Der Abstand der Schutzrohre von den „Lötstellen“ betrug etwa 0,5 cm. Um sicher zu sein, daß bei dieser Anordnung die Temperaturangaben der Thermoelemente mit der Temperatur der „Lötstellen“ übereinstimmten, wurde ein zweiter, in Fig. 3 dargestellter Apparat konstruiert, der sich im Prinzip von dem in Fig. 2 dargestellten nicht unterscheidet, bei dem aber die Thermoelemente direkt in die Schmelze eingeführt werden konnten. Der Apparat hat zugleich den Vorzug, daß der Widerstand der Kette, des weit größeren Querschnitts der Salzsäule wegen, beträchtlich herabgesetzt werden konnte. In dieser Apparatur wurde die Bleichloridthermokette gemessen. Zur Kontrolle wurde die Messung in Apparat 2 wiederholt. Die Werte beider Messungsreihen waren innerhalb der Fehlergrenzen identisch, so daß für die Chlorsilberthermokette auf eine Wiederholung der Messung in Apparat 3 verzichtet werden konnte. Eine weitere Kontrolle für die Übereinstimmung der Temperaturen der „Lötstellen“ der Thermoelemente mit der der festen Ketten konnte bei jedem einzelnen Versuch in der Weise durchgeführt werden, daß beide Öfen, nach Angabe der Thermoelemente, auf gleiche Temperatur gebracht wurden. Bei richtigem Einbau der Ketten war dann ihre Thermokraft gleich Null.

Die zur Messung der Thermoketten mit Bromelektroden verwendete Apparatur (Fig. 4) unterscheidet sich von dem in Fig. 2 dargestellten nur durch die Anbringung eines Bromvorratsgefäßes, aus dem das flüssige Brom in kontinuierlichem Strom in die heiße, etwas schräg gestellte Apparatur hineinfließt. Der Abschluß der Apparatur am anderen Ende erfolgte hier durch eine verkehrt angebrachte Waschflasche, in der das Brom sich z. T. kondensierte und als Abschluß gegen die Atmosphäre diente. Die das innere Rohr der Waschflasche füllende Säule von flüssigem Brom konnte gleichzeitig zur automatischen Regulierung der Zulaufgeschwindigkeit des Broms verwendet werden.

Sämtliche Messungen wurden mehrmals sowohl bei steigender als auch bei fallender Temperatur an der gleichen Kette und an völlig neu hergestellten Systemen wiederholt. Die mittleren Abweichungen betrugen etwa 3 M.V. Größere Differenzen an der oberen und unteren Grenze des gemessenen Temperaturbereichs wurden nur vereinzelt beobachtet. Bei den Einzelmessungen ließ sich, besonders bei höheren Temperaturen, eine 10—100 mal größere Genauigkeit erreichen. Da jedoch die Temperaturen nicht mit der gleichen Genauigkeit gemessen werden konnten (ein Fehler in der Temperaturbestimmung von 1° entspricht einem Fehler bei der Bestimmung der Thermokraft von der Größenordnung 10^{-3} Volt),

¹⁾ Die Analyse ergab einen Gehalt von 99,8% Chlor.

wurden die elektromotorischen Kräfte nur auf M.V. genau gemessen, was bei der hohen Thermokraft dieser Ketten für den verfolgten Zweck als ausreichend angesehen werden kann.

Da gegenüber den in Quarzrohre eingeschmolzenen Ketten (AgCl-, AgBr-Thermoketten) bei den Ketten, bei denen Jenaer Glas oder auch gewöhnliches Glas benutzt wurde, kein Unterschied festgestellt werden konnte, wurde für die weiteren Untersuchungen auf die Verwendung von Quarz verzichtet. Es wurden auch einige Messungen mit Systemen (AgJ-, AgCl-Thermoketten) durchgeführt, bei denen die Silberelektroden durch Platinelektroden ersetzt waren. Bei Beginn der Messung waren hierbei die Potentiale nicht konstant und niedriger, als bei den Elementen mit Silberelektroden. Wenn man aber die Messung einige Zeit fortsetzte, d. h. die Richtung des Stromes innerhalb der Kette mehrmals kommutierte, so stellten sich allmählich die gleichen Werte ein, die mit Silberelektroden erhalten wurden. Man hat es dann also nicht mehr mit der Kette: Pt/AgX/Pt zu tun, die sich vielmehr infolge der polarisierenden Wirkung des Stromes in die Kette: Ag/AgX/Ag umwandelt.

Bei einigen Ketten wurden die Messungen auch auf die geschmolzene Salzphase ausgedehnt. Nach unten wurde so weit gemessen, als es der mit fallender Temperatur stark zunehmende Widerstand der festen Salze eben erlaubte. Bei den Bleichloridketten wurden die Messungen anfangs bei tieferen Temperaturen häufig dadurch unmöglich, daß im Salzzylinder Risse entstanden, durch die der Kontakt unterbrochen wurde. Wenn man die Abkühlung sich sehr langsam vollziehen läßt, kann dies jedoch bis zu verhältnismäßig tiefen Temperaturen vermieden werden.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 bis 9 dargestellt. Das Vorzeichen bezieht sich hierbei immer auf die „Lötstelle“, deren Temperatur während der Messung konstant gehalten wurde. Es ist bei allen untersuchten Thermoketten, wenn die Temperatur der variablen „Lötstelle“ niedriger ist, als die der konstanten, negativ, im umgekehrten Falle positiv.

Die E.M.K. der Thermoketten läßt sich in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur wie bei den metallischen Thermoelementen über große Temperaturgebiete durch empirische Gleichungen von der Form:

$$dE = \alpha \cdot (t_1 - t_2) + \beta \cdot (t_1 - t_2)^2; \text{ bzw. } dE = \alpha (t_1 - t_2)$$

darstellen. Die für die einzelnen Ketten geltenden Gleichungen sind am Kopf jeder Tabelle angegeben. Aus ihnen ist auch die

Temperatur der jeweils konstant gehaltenen „Lötstelle“ zu entnehmen. Die mit ihrer Hilfe berechneten Werte sind unter „ dE ber.“ aufgeführt. Eine graphische Darstellung befindet sich in einem

Tabelle 3.

Ag/AgCl/Ag.

$$dE = -0,00095 (350 - t) - 0,000001 (350 - t)^2 \text{ Volt.}$$

$t^\circ\text{C}$	dE gef.	dE ber.	Differenz	$t^\circ\text{C}$	dE gef.	dE ber.	Differenz
100	-0,310	-0,300	-0,010	342	-0,007	-0,008	+0,001
120	-0,277	-0,271	-0,006	350	0,000	0,000	0,000
130	-0,265	-0,257	-0,008	362	+0,009	+0,010	-0,001
150	-0,235	-0,230	-0,005	388	+0,033	+0,034	-0,001
180	-0,195	-0,190	-0,005	399	+0,041	+0,044	-0,003
190	-0,180	-0,178	-0,002	413	+0,053	+0,056	-0,003
200	-0,165	-0,165	0,000	425	+0,061	+0,065	-0,004
210	-0,155	-0,153	-0,002	437	+0,070	+0,075	-0,005
230	-0,125	-0,128	+0,003	444	+0,073	+0,080	-0,007
251	-0,101	-0,103	+0,002	450	+0,075	+0,085	-0,010
265	-0,085	-0,088	+0,003	455 Smp.	—	—	—
270	-0,081	-0,082	+0,001	464	+0,081	—	—
283	-0,067	-0,068	+0,001	479	+0,087	—	—
295	-0,057	-0,055	-0,002	492	+0,099	—	—
300	-0,049	-0,050	+0,001	550	+0,130	—	—
315	-0,034	-0,035	+0,001				

Tabelle 4.

Ag/AgBr/Ag.

$$dE = -0,00072 (350 - t) - 0,0000017 (350 - t)^2 \text{ Volt.}$$

$t^\circ\text{C}$	dE gef.	dE ber.	Differenz	$t^\circ\text{C}$	dE gef.	dE ber.	Differenz
90	-0,310	-0,302	-0,008	350	0,000	0,000	0,000
100	-0,296	-0,286	-0,010	367	+0,011	+0,011	0,000
120	-0,252	-0,256	+0,004	378	+0,020	+0,019	+0,001
150	-0,204	-0,210	+0,008	392	+0,028	+0,027	+0,001
165	-0,189	-0,191	+0,002	406	+0,035	+0,035	0,000
186	-0,163	-0,164	+0,001	413	+0,038	+0,039	-0,001
200	-0,146	-0,146	-0,000	417	+0,040	+0,041	-0,001
222	-0,120	-0,119	-0,001	420	+0,043	+0,042	+0,001
247	-0,095	-0,092	-0,003	422 Smp.	—	—	—
265	-0,076	-0,073	-0,003	424	+0,045	+0,044	+0,001
278	-0,061	-0,061	0,000	427	+0,047	+0,046	+0,001
287	-0,051	-0,052	+0,001	433	+0,049	+0,048	+0,001
293	-0,046	-0,047	+0,001	444	+0,054	+0,053	+0,001
306	-0,034	-0,035	+0,001	454	+0,060	+0,057	+0,003
315	-0,027	-0,027	0,000	477	+0,075	+0,064	+0,011
331	-0,015	-0,014	-0,001	500	+0,082	+0,070	+0,012

späteren Abschnitt (vgl. „ dE gef.“, Figg. 12—15, S. 222 u. 223). Um eine Vorstellung davon zu geben, wie weit die Resultate reproduziert werden konnten, sind in Tab. 9 unter a und b zwei Meßreihen der Kette $\text{Cl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Cl}_2$ aufgeführt, von denen die eine (a) in der

Tabelle 5.

Ag/AgJ/Ag.

 $\alpha - \text{AgJ.}$ $dE = -0,00096 (345 - t) \text{ Volt.}$ $\beta - \text{AgJ.}$ $dE = -0,00006 (345 - t)$ $-0,0000027 (345 - t)^2 \text{ Volt.}$

$t^\circ \text{C}$	$dE \text{ gef.}$	$dE \text{ ber.}$	Differenz	$t^\circ \text{C}$	$dE \text{ gef.}$	$dE \text{ ber.}$	Differenz
153	-0,116	-0,107	-0,009	45	-0,260	-0,260	0,000
206	-0,080	-0,078	-0,002	60	-0,240	-0,236	-0,004
238	-0,060	-0,060	0,000	70	-0,212	-0,220	+0,008
253	-0,051	-0,052	+0,001	86	-0,195	-0,196	+0,001
295	-0,028	-0,028	0,000	103	-0,174	-0,173	-0,001
338	-0,002	-0,004	+0,002	110	-0,166	-0,163	-0,003
345	0,000	0,000	0,000	117	-0,154	-0,154	0,000
350	+0,005	+0,003	+0,002	141	-0,124	-0,124	0,000
395	+0,030	+0,028	+0,002				
422	+0,043	+0,043	0,000				
467	+0,068	+0,068	0,000				
497	+0,082	+0,085	-0,003				
510	+0,092	+0,092	0,000				
536	+0,103	+0,107	-0,004				
543	+0,111	+0,113	-0,002				
550	+0,115	+0,117	-0,002				
552 Smp.	—	—	—				
561	+0,120	+0,124	-0,004				
571	+0,124	+0,129	-0,005				
597	+0,134	+0,144	-0,010				
610	+0,139	+0,152	-0,013				

Tabelle 6.

Pb/PbCl₂/Pb. $dE = -0,000593 (327 - t) \text{ Volt.}$

$t^\circ \text{C}$	$dE \text{ gef.}$	$dE \text{ ber.}$	Differenz	$t^\circ \text{C}$	$dE \text{ gef.}$	$dE \text{ ber.}$	Differenz
70	-0,156	-0,153	-0,003	342	+0,007	+0,009	-0,002
148	-0,102	-0,106	+0,004	348	+0,013	+0,013	0,000
159	-0,098	-0,100	+0,002	354	+0,016	+0,016	0,000
182	-0,080	-0,086	+0,006	263	+0,021	+0,021	0,000
191	-0,075	-0,080	+0,005	370	+0,025	+0,025	0,000
204	-0,069	-0,073	+0,004	378	+0,030	+0,030	0,000
217	-0,062	-0,065	+0,003	283	+0,033	+0,033	0,000
226	-0,057	-0,060	+0,003	394	+0,038	+0,040	-0,002
233	-0,053	-0,056	+0,003	400	+0,041	+0,043	-0,002
249	-0,043	-0,046	+0,003	405	+0,044	+0,046	-0,002
255	-0,040	-0,043	+0,003	410	+0,049	+0,049	0,000
262	-0,036	-0,038	+0,002	420	+0,052	+0,055	-0,003
269	-0,034	-0,034	0,000	431	+0,058	+0,061	-0,003
276	-0,029	-0,030	+0,001	440	+0,062	+0,067	-0,004
282	-0,026	-0,027	+0,001	445	+0,063	+0,070	-0,007
297	-0,017	-0,018	+0,001	452	+0,065	+0,073	-0,008
319	-0,005	-0,005	0,000	455	+0,068	+0,076	-0,008
327 Smp. Pb	—	—	—	464	+0,071	+0,081	-0,010
328	+0,001	+0,001	0,000	469	+0,073	+0,084	-0,011

Apparatur nach Fig. 2, die andere (b) nach Fig. 3 bestimmt wurde. Die unter „ dE ber.“ aufgeführten Werte sind nach der gleichen am Kopf der Tabelle stehenden Gleichung berechnet worden, durch die sich die Werte beider Versuchsreihen, wie man sieht, mit gleicher Genauigkeit darstellen lassen.

Tabelle 7.
 $\text{Cl}_2/\text{AgCl}/\text{Cl}_2$.
 $dE = -0,00158 (350 - t)$ Volt.

$t^\circ \text{C}$	dE gef.	dE ber.	Differenz	$t^\circ \text{C}$	dE gef.	dE ber.	Differenz
214	-0,210	-0,215	+0,005	326	-0,031	-0,038	+0,007
230	-0,191	-0,190	-0,001	341	-0,012	-0,014	+0,002
235	-0,185	-0,182	-0,003	346	-0,006	-0,006	0,000
240	-0,176	-0,174	-0,002	350	0,000	0,000	0,000
249	-0,164	-0,160	-0,004	362	+0,024	+0,019	+0,005
252	-0,154	-0,155	+0,001	374	+0,042	+0,038	+0,004
261	-0,142	-0,141	-0,001	381	+0,052	+0,049	+0,003
266	-0,126	-0,132	+0,006	390	+0,066	+0,063	+0,003
280	-0,114	-0,111	-0,003	400	+0,075	+0,079	-0,004
289	-0,096	-0,096	0,000	410	+0,095	+0,095	0,000
302	-0,077	-0,074	-0,003	430	+0,125	+0,126	-0,001

Tabelle 8.
 $\text{Br}_2/\text{AgBr}/\text{Br}_2$.
 $dE = -0,00142 (350 - t) - 0,00000166 (350 - t)^2$ Volt.

$t^\circ \text{C}$	dE gef.	dE ber.	Differenz	$t^\circ \text{C}$	dE gef.	dE ber.	Differenz
100	-0,470	-0,459	-0,011	304	-0,067	-0,069	+0,002
123	-0,408	-0,407	-0,001	317	-0,045	-0,049	+0,004
130	-0,390	-0,399	+0,009	331	-0,025	-0,027	+0,002
138	-0,387	-0,376	-0,001	346	-0,006	-0,006	0,000
148	-0,357	-0,355	-0,002	350	0,000	0,000	0,000
158	-0,335	-0,334	-0,001	364	+0,018	+0,019	-0,001
169	-0,319	-0,311	-0,008	373	+0,028	+0,031	-0,003
194	-0,269	-0,262	-0,008	381	+0,040	+0,042	-0,002
198	-0,263	-0,254	-0,009	391	+0,052	+0,055	-0,003
202	-0,255	-0,246	-0,009	400	+0,062	+0,067	-0,005
232	-0,200	-0,191	-0,009	414	+0,074	+0,084	-0,010
241	-0,180	-0,174	-0,006	422 Smp.	—	—	—
251	-0,162	-0,157	-0,005	424	+0,079	—	—
264	-0,137	-0,134	-0,003	430	+0,090	—	—
276	-0,115	-0,114	-0,001	444	+0,093	—	—
291	-0,091	-0,090	-0,001	465	+0,107	—	—

Die Schmelzpunkte der Salze treten auf den Kurven nicht als ausgezeichnete Punkte hervor, doch lassen sich die für die geschmolzene Phase gefundenen Werte der Thermokraft im allgemeinen nicht mehr durch die für die feste Phase gültigen Gleichungen darstellen. Dagegen konnte bei der Kette $\text{Ag}/\text{AgJ}/\text{Ag}$ (vgl. weiter unten

Tabelle 9.

 $\text{Cl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Cl}_2$. $dE = -0,001293 (327 - t)$ Volt.

a) Messung nach Fig. 2.

b) Messung nach Fig. 3.

$t^\circ \text{C}$	dE gef.	dE ber.	Differenz	$t^\circ \text{C}$	dE gef.	dE ber.	Differenz
200	-0,160	-0,164	+0,004	315	-0,011	-0,016	+0,005
217	-0,142	-0,142	0,000	333	+0,010	+0,008	+0,002
246	-0,100	-0,104	+0,004	346	+0,026	+0,025	+0,001
266	-0,084	-0,080	-0,004	354	+0,035	+0,035	0,000
288	-0,051	-0,051	0,000	361	+0,044	+0,044	0,000
300	-0,036	-0,036	0,000	368	+0,053	+0,053	0,000
328	-0,002	0,000	+0,002	374	+0,062	+0,060	+0,002
356	+0,036	+0,036	0,000	379	+0,066	+0,067	-0,001
387	+0,080	+0,077	+0,003	385	+0,072	+0,075	-0,003
419	+0,114	+0,119	-0,005	390	+0,078	+0,082	-0,004
b) Messung nach Fig. 3.				395	+0,086	+0,088	-0,002
125	-0,254	-0,261	+0,007	413	+0,111	+0,111	0,000
132	-0,245	-0,252	+0,007	430	+0,132	+0,133	-0,001
146	-0,231	-0,234	+0,003	441	+0,145	+0,147	-0,002
158	-0,222	-0,219	-0,003	448	+0,154	+0,156	-0,002
171	-0,199	-0,201	+0,002	464	+0,179	+0,179	0,000
180	-0,189	-0,190	+0,001	470	+0,184	+0,185	-0,001
189	-0,180	-0,179	-0,001	475	+0,194	+0,192	+0,002
200	-0,168	-0,165	-0,003	481	+0,197	+0,200	-0,003
215	-0,151	-0,145	-0,006	485	+0,198	+0,204	-0,006
231	-0,124	-0,123	-0,001	498 Smp.	—	—	—
245	-0,106	-0,106	0,000	502	+0,216	—	—
257	-0,093	-0,091	-0,002	511	+0,227	—	—
268	-0,076	-0,076	0,000	528	+0,244	—	—
282	-0,061	-0,059	-0,002	536	+0,249	—	—
295	-0,046	-0,042	-0,002	551	+0,258	—	—
307	-0,027	-0,026	-0,001	562	+0,262	—	—
				574	+0,272	—	—

Fig. 13) ein deutlich ausgeprägter Knick in der Kurve der Thermo-
kraft bei der Umwandlungstemperatur des Jodsilbers (145°C) fest-
gestellt werden, so daß hier die E.M.K. der Kette durch zwei
Gleichungen, die jeweils für das Existenzgebiet der α - bzw. β -Modi-
fikation des Jodsilbers gültig sind, dargestellt werden konnte (vgl.
Tab. 5). Der Grund für das unterschiedliche Verhalten der Ketten
am Schmelzpunkt der Salze einerseits und am Umwandlungspunkt
andererseits ist wahrscheinlich darin zu suchen, daß beim Übergang
in die Schmelzphase auch die im festen Salz unbewegliche Ionen-
art beweglich wird, sich also am Stromtransport beteiligt und da-
durch den eigentlich erwarteten scharfen Knickpunkt der Kurven,
wie er beim Umwandlungspunkt des Jodsilbers auftritt, verwischt.
Bei der Kette: $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{Pb}$ dagegen sollte am Schmelzpunkt des
Bleis eine scharfe Richtungsänderung der Kurve auftreten. Doch
ist hier offenbar, wie auch aus der Kurve der isothermen Kette

$\text{Pb/PbCl}_2/\text{Cl}_2$ (vgl. die Interpolationsgleichungen der Kette Tab. 12) hervorgeht, die Änderung so gering, daß sie sich der experimentellen Feststellung entzieht.

III. Die Messung der elektromotorischen Kraft fester galvanischer Elemente.

Die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente mit festen und geschmolzenen Elektrolyten ist in einer Reihe von Fällen bereits von verschiedenen Autoren experimentell bestimmt worden. In dem Temperaturgebiet, für das die Kenntnis der E.M.K. dieser Ketten mit Rücksicht auf die Durchführung einer experimentellen Kontrolle der Thermokräfte entsprechender Ketten von Interesse ist (etwa $150\text{--}500^\circ\text{C}$), liegen dagegen bisher keine Messungen vor. Die Silber-Chlor- und die Blei-Chlorkette wurde von LORENZ¹⁾ vom Schmelzpunkt der Salze bis in die Nähe der Siedepunkte, von KATAYAMA²⁾ von Zimmertemperatur bis etwa 150°C untersucht. Ferner liegen Messungen der Silber-Bromkette oberhalb des Schmelzpunktes des Bromsilbers von LORENZ¹⁾ und der Daniellkette: $\text{Pb/PbCl}_2/\text{AgCl/Ag}$ von Zimmertemperatur bis 150°C von KATAYAMA²⁾, sowie bis etwa 250°C von HABER³⁾ vor, so daß bei den vier isothermen Ketten, deren Untersuchung in diesem Abschnitt behandelt werden soll, die Möglichkeit eines Vergleichs an den Grenzen des hier interessierenden Temperaturgebietes von etwa 150° bis zum Schmelzpunkt der Salze möglich ist.

Die Versuchsanordnung, in der die Ketten mit Halogenelektroden gemessen wurden, war ähnlich der bei den entsprechenden Thermoketten beschriebenen und unterscheidet sich von der von KATAYAMA verwendeten durch die völlige Vermeidung⁴⁾ von Kork- oder Gummistopfen bzw. gefetteten Glaschliffen und -hähnen in dem Teil der Apparatur, der mit dem Gas in Berührung kommt. Den Eigentümlichkeiten der drei Systeme entsprechend mußte die Apparatur im einzelnen, wie aus den Figg. 5—7 ersichtlich, für die drei Ketten etwas modifiziert werden. Fig. 5 zeigt die für die Silber-Chlorkette benutzte Apparatur. Durch das in der Biegung des U-Rohres eingeschmolzene Salz ist, ebenso wie bei der Silber-Bromkette (Fig. 6) eine sichere, gasdichte Isolierung von Anoden- und Kathodenraum gewährleistet⁵⁾, so daß hier eine

¹⁾ R. LORENZ, l. c.

²⁾ KATAYAMA, *Z. phys. Chem.* **61** (1908), 566.

³⁾ HABER, *Z. anorg. Chem.* **41** (1904), 407.

⁴⁾ Vorversuche hatten gezeigt, daß bei Verwendung von Fett oder Gummi in den sich erwärmenden Teilen der Apparatur unbrauchbare Werte gefunden wurden. (Die E.M.K. der Thermoketten wird unter den gleichen Bedingungen kaum beeinflußt.)

⁵⁾ Chlorsilber findet ja sogar Verwendung als Vakuumkitt.

depolarisierende Wirkung infolge Diffusion von Halogen zur Metallelektrode nicht zu befürchten ist. Etwas weniger günstig liegen die Verhältnisse bei der Blei-Chlorkette, da das Bleichlorid im festen Zustand sehr spröde ist und bei der Abkühlung leicht zur Bildung von Rissen neigt, durch die unter Umständen die Halogene zur Metallelektrode diffundieren können. Es gelang

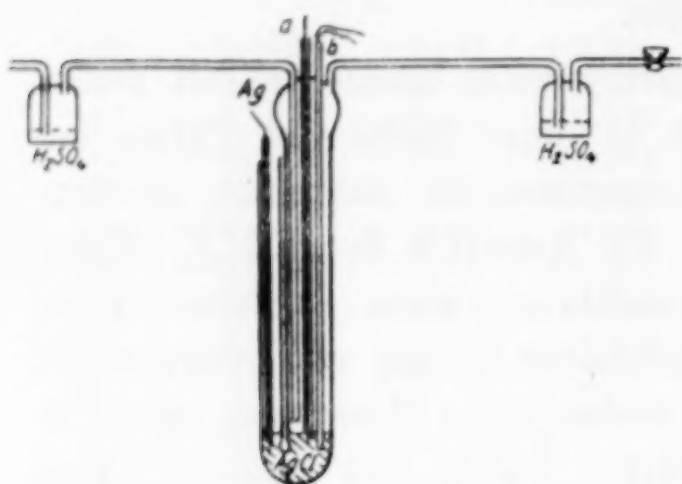


Fig. 5.

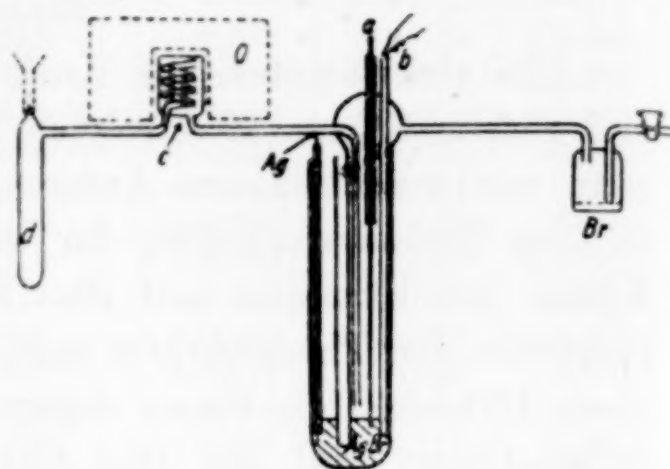


Fig. 6.

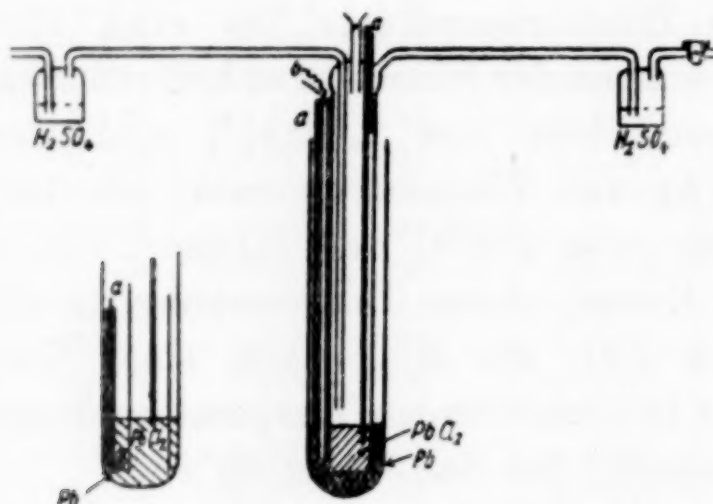


Fig. 7a (rechts). Fig. 7b (links).

schließlich, bei sehr langsamer Abkühlung — besonders bei der in Fig. 7a gezeichneten Apparatur — die Rißbildung weitgehend zu vermeiden, so daß die Messungen bis etwa 400° unterhalb des Bleichloridschmelzpunktes durchgeführt werden konnten. Man erhält in diesem Falle, ebenso wie bei der Silber-Chlorkette, eine völlig kontinuierliche E.M.K.-Temperaturkurve, während das Auftreten von Rissen sich sofort in scharf ausgeprägten Unstetigkeitsprüngen zu erkennen gibt. Sobald solche auftraten, ergaben sich Werte, die wesentlich tiefer waren als vorher. Um einmal entstandene Risse wieder zu schließen, sind wir so vorgegangen, daß das System bei Temperaturen in der Nähe des Bleichloridschmelzpunktes längere Zeit getempert wurde. Der Erfolg gibt sich dann sofort daran zu erkennen, daß sich die höheren Werte der vorhergehenden Meßreihe bei vorsichtiger Abkühlung wieder reproduzieren lassen. Eine Modifikation der für die Blei-Chlorkette benutzten Anordnung zeigt Fig. 7b, die sich gleichfalls bewährt hat.

Die größten Schwierigkeiten traten bei der Messung der Silber-Bromkette auf. Ursprünglich wurde ein Apparat benutzt, bei dem das Gaszuleitungsrohr (vgl. Fig. 5) durch einen Tropftrichter ersetzt war, durch den das Brom

kontinuierlich in die heiße Apparatur hineinfließ. (Als Abschluß gegen die Atmosphäre diente, wie bei der Silberbromidthermokette, eine mit Brom sich füllende, verkehrt angeordnete Waschflasche.) Es gelang bei dieser Anordnung nicht, bei konstant gehaltener Temperatur (gemessen im Silberschenkel des U-Rohres) konstante, reproduzierbare Werte zu messen. Dies mochte z. T. von der Verwendung der gefetteten Glasschliffe herrühren, in der Hauptsache war es jedoch dadurch bedingt, daß das zutropfende flüssige Brom den einen Schenkel der Kette ziemlich stark und unregelmäßig abkühlte, so daß unkontrollierbare Thermokräfte die Meßergebnisse fälschten. Durch gleichzeitige Temperaturmessung in beiden Schenkeln des U-Rohres konnten so Temperaturdifferenzen bis 60° festgestellt werden. Auch als Bromdampf in die Apparatur eingeleitet wurde, ließ sich die einseitige Abkühlung des Systems nicht völlig vermeiden. In beiden Elektrodenräumen konstante Temperaturen zu erzielen und die Werte der E.M.K. zu reproduzieren gelang erst, als schließlich (vgl. Fig. 6) zwischen Bromvorratsgefäß *d*, in dem das getrocknete Brom „Kahlbaum“ zum Sieden erhitzt wurde, und den Elektrodenraum ein „Überhitzer“ *c* in Gestalt einer kleinen Spiralwaschflasche eingeschaltet wurde, in dem der Bromdampf mit Hilfe eines kleinen elektrischen Ofens auf die Versuchstemperatur oder etwas höher erhitzt werden konnte, ehe er durch das mit Asbest gegen Wärmeableitung geschützte Zuführungsrohr in den Elektrodenraum gelangte. Gleichwohl kann den so gefundenen Werten wahrscheinlich nicht die gleiche Sicherheit beigelegt werden, wie bei den anderen von mir gemessenen Ketten.

Den Aufbau der Daniellkette: $\text{Pb}/\text{PbCl}_2/\text{AgCl}/\text{Ag}$ zeigt schematisch Fig. 8. Um eine Durchmischung der beiden Salze bei der Herstellung der Kette möglichst zu vermeiden, wurde das Chlorsilber in Form eines etwa 1 cm langen gepreßten Zylinders, in den an einem Ende ein Feinsilberdraht eingeschmolzen war, mit der anderen Zylinderfläche kurz vor dem Erstarren vorsichtig in die Bleichloridschmelze eingetaucht, so daß sich nur eine geringe Menge eutektischer Schmelze bilden konnte. Die eutektische Temperatur (314°C) bildet die obere Grenze bei der noch gemessen werden kann, nach unten waren Messungen noch bis etwa 70°C möglich. Es sei mit Rücksicht auf die Ergebnisse anderer Autoren hervorgehoben, daß bei der Messung dieser Kette nicht die geringsten Schwierigkeiten auftraten und die E.M.K.-Werte sich innerhalb der üblichen Fehlergrenzen beliebig oft reproduzieren ließen.

Die Versuchsergebnisse lassen sich durch Gleichungen von der Form:

$$\text{E.M.K.}_{t_1} = \text{E.M.K.}_{t_2} + \alpha(t_2 - t_1) + \beta(t_2 - t_1)^2 \text{ Volt}$$

gut wiedergeben. Die Werte der Konstanten sind aus den am Kopf der Tabellen 10—13 stehenden Gleichungen ersichtlich. Bei



Fig. 8.

der Silber-Bromkette wurde der erwähnten geringeren Genauigkeit wegen, mit der diese Kette gemessen werden konnte, auf die Einfügung des quadratischen Gliedes verzichtet. Für die Darstellung der E.M.K. der Blei-Chlorkette wurden, um den (in diesem Fall geringen) Einfluß der Schmelzwärme des Bleis auf den Verlauf der

Tabelle 10.

Ag/AgCl/Cl₂.

$$\text{E.M.K.}_t = 0,977 + 0,00057 (350 - t) - 0,00000048 (350 - t)^2 \text{ Volt.}$$

$t^\circ\text{C}$	E.M.K. gef.	E.M.K. ber.	Differenz	$t^\circ\text{C}$	E.M.K. gef.	E.M.K. ber.	Differenz
118	1,080	1,083	-0,003	417	0,935	0,937	-0,002
152	1,069	1,071	-0,002	430	0,929	0,928	+0,001
167	1,064	1,065	-0,001	437	0,924	0,926	-0,002
184	1,056	1,059	-0,003	440	0,923	0,921	+0,002
200	1,049	1,052	-0,003	443	0,921	0,920	+0,001
208	1,047	1,048	-0,001	447	0,917	0,917	0,000
226	1,043	1,040	+0,003	454	0,912	0,911	+0,001
237	1,035	1,035	0,000	455 Smp.	0,906	—	—
253	1,031	1,028	+0,003	464	0,904	—	—
285	1,016	1,012	+0,004	481	0,899	—	—
306	1,003	1,001	+0,002	509	0,832	—	—
320	0,993	0,994	-0,001	516	0,889	—	—
337	0,982	0,984	-0,002	530	0,884	—	—
368	0,965	0,969	-0,004	557	0,877	—	—
381	0,957	0,958	-0,001	568	0,874	—	—
392	0,951	0,952	-0,001	577	0,871	—	—
406	0,942	0,943	-0,001	591	0,868	—	—

Tabelle 11.

Ag/AgBr/Br₂.

$$\text{E.M.K.}_t = 0,854 + 0,00053 (350 - t) \text{ Volt.}$$

$t^\circ\text{C}$	E.M.K. gef.	E.M.K. ber.	Differenz	$t^\circ\text{C}$	E.M.K. gef.	E.M.K. ber.	Differenz
203	0,929	0,932	-0,003	328	0,870	0,866	+0,004
234	0,912	0,915	-0,003	350	0,846	0,854	-0,006
239	0,919	0,913	+0,006	375	0,842	0,841	+0,001
249	0,916	0,908	+0,008	378	0,840	0,839	+0,001
274	0,891	0,894	-0,004	389	0,841	0,833	+0,008
289	0,882	0,886	-0,004	400	0,822	0,827	-0,005
296	0,879	0,883	-0,004	407	0,817	0,824	-0,007
306	0,878	0,877	+0,001				

E.M.K.-Temperaturkurve zu zeigen, zwei auf theoretischem Wege abgeleitete Gleichungen (vgl. weiter unten Tabelle 18, Anm.) als Interpolationsgleichungen benutzt, durch die die gefundenen Werte oberhalb und unterhalb des Schmelzpunktes des Bleis sich darstellen lassen. — Die Abweichungen von den berechneten Werten betragen,

Tabelle 12

Pb/PbCl₂/Cl₂.

E.M.K._t < 327 = 1,422 + 0,00067 (327 - t) + 1,09 · 10⁻⁷ (327 - t)² Volt.

E.M.K._t > 327 = 1,422 + 0,00071 (327 - t) + 0,98 · 10⁻⁷ (327 - t)² Volt.

t° C	E.M.K. gef.	E.M.K. ber.	Differenz	t° C	E.M.K. gef.	E.M.K. ber.	Differenz
117	1,568	1,568	0,000	309	1,436	1,435	+0,001
123	1,566	1,564	+0,002	317	1,431	1,429	+0,002
134	1,561	1,556	+0,005	327 Smp.	1,422	1,422	0,000
148	1,548	1,546	+0,002	331	1,419	1,419	0,000
156	1,542	1,540	+0,002	339	1,413	1,413	0,000
166	1,536	1,533	+0,003	356	1,403	1,403	+0,002
180	1,526	1,523	+0,003	372	1,389	1,389	0,000
195	1,516	1,513	+0,003	378	1,384	1,385	-0,001
206	1,508	1,505	+0,003	387	1,378	1,380	-0,002
222	1,497	1,494	+0,003	400	1,370	1,370	0,000
246	1,482	1,477	+0,005	403	1,368	1,369	-0,001
258	1,471	1,469	+0,002	409	1,363	1,364	-0,001
279	1,458	1,455	+0,003	419	1,353	1,357	-0,004
285	1,454	1,451	+0,003	425	1,349	1,353	-0,004
287	1,450	1,449	+0,001	426	1,350	1,353	-0,003
295	1,445	1,444	+0,001	452	1,327	1,335	-0,008
298	1,443	1,442	+0,001	467	1,314	1,325	-0,011

Tabelle 13.¹⁾

Pb/PbCl₂/AgCl/Ag.

E.M.K._t = 0,436 + 0,000223 (327 - t) - 0,61 · 10⁻⁷ (327 - t)² Volt.

t° C	E.M.K. gef.	E.M.K. ber.	Differenz	t° C	E.M.K. gef.	E.M.K. ber.	Differenz
67	0,488	0,490	-0,002	235	0,455	0,456	-0,001
87	0,487	0,486	-0,002	241	0,453	0,455	-0,002
110	0,484	0,482	+0,002	247	0,452	0,453	-0,001
123	0,478	0,479	-0,001	254	0,450	0,452	-0,002
147	0,473	0,474	-0,001	259	0,448	0,451	-0,003
158	0,471	0,472	-0,001	268	0,447	0,449	-0,002
171	0,470	0,469	+0,001	272	0,446	0,448	-0,002
175	0,467	0,468	-0,001	281	0,445	0,446	-0,001
181	0,468	0,467	+0,001	291	0,444	0,444	0,000
202	0,463	0,463	0,000	298	0,442	0,442	0,000
209	0,461	0,461	0,000	302	0,441	0,441	0,000
216	0,459	0,460	-0,001	308	0,439	0,440	-0,001
229	0,456	0,457	-0,001				

abgesehen von der Silber-Bromkette, im Durchschnitt nicht mehr als 2 M.V.

Beim Vergleich der gefundenen Werte der vier Ketten mit den Ergebnissen der oben genannten Autoren ergibt sich im wesentlichen

¹⁾ Bei der Untersuchung dieser Kette sowie der Bleichloridketten hatte ich mich der Mitarbeit des Herrn cand. phil. WERNER BRUNCK zu erfreuen.

Tabelle 14.

Bezeichnung der Kette	Temp.	E.M.K. (Volt)				Bemerkungen
		LORENZ	KATAYAMA	HABER	REINHOLD	
Ag/AgCl/Cl ₂	455 Smp.					
	481	0,900	—	—	0,899	dir. gemessen
	509	0,895	—	—	0,892	" "
	591	0,974	—	—	0,868	" "
	159	—	1,047	—	1,067	" "
	118	—	1,071	—	1,080	" "
Ag/AgBr/Br ₂	420 Smp.	0,822	—	—	0,817	extrapoliert
Pb/PbCl ₂ /Cl ₂	498 Smp.	1,287	—	—	1,298	" "
	117	—	1,544	—	1,568	dir. gemessen
	155	—	1,519	—	1,541	" "
Ag/AgCl/PbCl ₂ /Pb	67	—	0,480	—	0,488	" "
	151	—	0,471	0,480	0,472	" "
	200	—	—	0,492	0,463	" "
	250	—	—	0,500	0,451	" "

eine befriedigende Übereinstimmung (vgl. hierzu die Figg. 9—11 weiter unten, wo die E.M.K. statt in Volt in Calorien angegeben ist, und Tabelle 14). Bei der Silber-Chlorkette ist ein direkter Vergleich für die geschmolzene Phase über ein Temperaturgebiet von mehr als 100° möglich. Auch an der unteren Grenze des Temperaturbereichs, in dem Messungen durchgeführt wurden, ist z. T. eine direkte Vergleichsmöglichkeit gegeben. Wo das nicht der Fall ist, ist eine Extrapolation auf die Schmelztemperatur der Salze durchgeführt worden. Die unterhalb 150° bestimmten Werte von KATAYAMA, die bis zu 25 M.V. von den neuen Werten abweichen, sind für die Blei-Chlorkette sicher zu niedrig. Ähnlich niedrige Werte fanden auch wir, wenn bei der Abkühlung des Systems plötzlich Risse in der Salzmasse auftraten. Die von KATAYAMA ergriffenen Maßregeln¹⁾ zur Verhütung der dadurch bedingten Depolarisation der Metallelektrode waren offenbar nicht ausreichend. Die für die Daniellkette erhaltenen Werte weichen von den von HABER beobachteten bei höheren Temperaturen (bei etwa 150° besteht gute Übereinstimmung der drei verschiedenen Meßreihen) ziemlich stark ab. Der Temperaturkoeffizient der E.M.K. besitzt, wie in Übereinstimmung mit KATAYAMA gefunden wurde, das umgekehrte Vorzeichen, als HABER angibt. Wie noch zu zeigen sein wird (vgl. weiter unten), führt auch die thermodynamische Berechnung der E.M.K. dieser Ketten zu den von mir gefundenen Werten.

¹⁾ l. c.

Das wichtigste Kriterium für die Beurteilung der Meßergebnisse besteht, wie in der Einleitung bereits angedeutet, in der Möglichkeit, durch geeignete Kombinationen mehrerer Ketten die direkt gefundenen Werte zu kontrollieren. Die Prüfung kann für die Thermoketten in der Weise erfolgen, daß wir uns eine isotherme Kette mit der Temperatur T_1 und die zwei zugehörigen Thermoketten, deren „Lötstellen“ sich auf den Temperaturen T_1 und T_2 befinden, hintereinander geschaltet denken. Die E.M.K. dieser kombinierten Kette ist dann gleich der E.M.K. der Kette $\text{Me}/\text{MeX}/\text{X}_2$ bei der Temperatur T_2 . Das wird durch folgendes Schema verdeutlicht:

$$\left. \begin{array}{l} \text{Me} / \text{MeX} / \text{Me} \\ T_1 \quad T_2 \\ \text{MeX} \\ T_1 \quad T_2 \\ \text{X}_2 / \text{MeX} / \text{X}_2 \end{array} \right\} = \text{Me} / \text{MeX} / \text{X}_2 \quad (2a)$$

Durch vektorielle Addition der elektromotorischen Kräfte der drei Ketten erhält man folgende Gleichung:

$$\text{E.M.K.}_{T_2} = \text{E.M.K.}_{T_1} + d E_{\text{Me}/\text{MeX}/\text{Me}}^{T_1 T_2} - d E_{\text{X}_2/\text{MeX}/\text{X}_2}^{T_1 T_2} \quad (2b)$$

Nach dieser Gleichung ist die Berechnung der E.M.K. der drei Ketten vom Typus: $\text{Me}/\text{MeX}/\text{X}_2$ (vgl. Tabelle 15) durchgeführt worden, wobei die E.M.K. der Ketten bei einer Temperatur als gegeben angenommen worden ist. Die Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werten ist dabei etwa die gleiche wie bei den nach den empirischen Gleichungen berechneten. Eine Ausnahme bildet natürlich auch hier wieder die Silber-Bromkette. Daß dies allein als durch die experimentellen Schwierigkeiten bei der Messung der isothermen Kette bedingt angesehen werden muß, wurde schon oben (S. 199) ausgeführt.

Daß die derart miteinander verglichenen, voneinander völlig unabhängigen Meßreihen zu übereinstimmenden Ergebnissen führen, darf als Beweis dafür angesehen werden, daß die bei der Messung der Thermoketten gefundenen Werte einen hohen Grad von Zuverlässigkeit beanspruchen dürfen. Dagegen ist der umgekehrte Schluß nicht ohne weiteres gestattet: Für die Richtigkeit der Absolutwerte der E.M.K. der isothermen Ketten sagt die gefundene Übereinstimmung zunächst nichts aus, da bei der Rechnung ja von den

Tabelle 15.
Berechnung der E.M.M. isothermer Ketten aus der E.M.K. der Thermoketten.

T	Ag/AgCl/Cl ₂			Ag/AgBr/Br ₂			Pb/PbCl ₂ /Cl ₂			Pb/PbCl ₂ /AgCl/Ag		
	E.M.K. T ber. n. Gl. 2 b	E.M.K. T gef.	Differenz	E.M.K. T ber. n. Gl. 2 b	E.M.K. T gef.	Differenz	E.M.K. T ber. n. Gl. 2 b	E.M.K. T gef.	Differenz	E.M.K. T ber. n. Gl. 3 a	E.M.K. T gef.	Differenz
400	—	—	—	—	—	—	1,573	1,560	+0,013	0,480	0,478	+0,002
420	—	—	—	—	—	—	1,549	1,547	+0,002	0,475	0,474	+0,001
440	—	—	—	—	—	—	1,533	1,534	-0,001	0,469	0,470	-0,001
460	—	—	—	0,971	0,940	-0,031	1,520	1,519	+0,001	0,462	0,466	-0,004
480	—	—	—	0,956	0,932	-0,024	1,506	1,507	-0,001	0,459	0,461	-0,002
500	1,040	1,039	+0,001	0,944	0,918	-0,026	1,493	1,493	0,000	0,454	0,456	-0,002
520	1,032	1,029	+0,003	0,930	0,909	-0,021	1,482	1,478	+0,004	0,449	0,453	-0,004
540	1,023	1,020	+0,003	0,913	0,898	-0,015	1,465	1,464	+0,001	0,444	0,448	-0,004
560	1,013	1,010	+0,003	0,897	0,887	-0,010	1,451	1,450	+0,001	0,440	0,444	-0,004
580	1,001	0,999	+0,002	0,882	0,879	-0,003	1,436	1,434	+0,002	0,435	0,439	-0,004
600	0,990	0,989	+0,001	0,870	0,866	-0,004	1,422	1,422	—	—	—	—
623	0,977	0,977	—	0,854	0,854	—	1,408	1,407	+0,001	—	—	—
640	0,959	0,960	-0,001	0,839	0,840	+0,001	1,393	1,393	0,000	—	—	—
660	0,921	0,930	-0,009	0,819	0,814	-0,005	1,379	1,380	+0,001	—	—	—
680	—	—	—	—	—	—	1,366	1,366	0,000	—	—	—
700	—	—	—	—	—	—	1,353	1,352	+0,001	—	—	—
720	—	—	—	—	—	—	1,337	1,340	-0,003	—	—	—

für eine Temperatur experimentell bestimmten Werten ausgegangen wurde. Im Falle der isothermen Silber–Chlor- und Blei–Chlorkette ist durch das gewonnene Versuchsmaterial selbst die Möglichkeit gegeben, auch diese Lücke zu schließen. Zu diesem Zwecke denke man sich (vgl. Gleichung 3, S. 185) die Silber–Chlorkette gegen die Blei–Chlorkette geschaltet. Die resultierende E.M.K. muß dann gleich der E.M.K. der entsprechenden Daniellkette sein. Wir erhalten:

$$\text{E.M.K.}_{\text{Pb/PbCl}_2/\text{Cl}_2} - \text{E.M.K.}_{\text{Ag/AgCl/Cl}_2} = \text{E.M.K.}_{\text{Pb/PbCl}_2/\text{AgCl/Ag}} \quad (3a)$$

Daß die hiernach berechneten E.M.K.-Werte der Daniellkette ihrem absoluten Betrage nach mit den direkt gefundenen Werten bestens übereinstimmen, läßt gleichfalls Tabelle 15 erkennen.

Zusammenfassend kann also festgestellt werden, daß sämtliche Kombinationsmöglichkeiten bei den sieben in systematischem Zusammenhang stehenden, experimentell voneinander völlig unabhängig meßbaren Ketten des Systems Silberchlorid–Bleichlorid innerhalb der bei derartigen Messungen auftretenden Fehlergrenze widerspruchsfreie Resultate liefern, so daß auch den Folgerungen, die sich, wie im folgenden Abschnitt gezeigt wird, auf Grund einer thermodynamischen Theorie für die festen elektrolytischen Thermoketten ergeben, quantitative Bedeutung zuerkannt werden muß.

Theoretischer Teil.

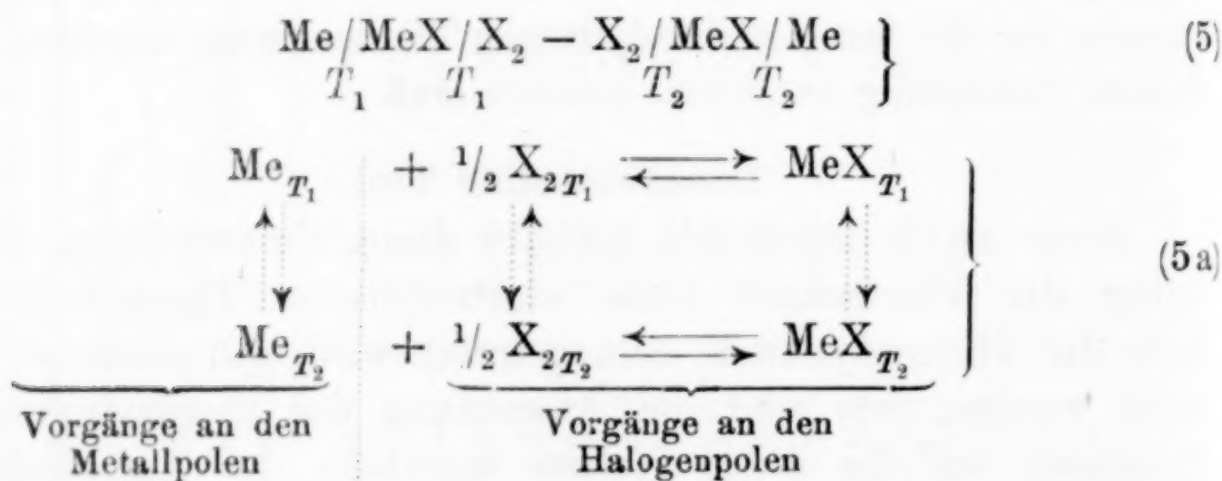
Bevor an die eigentliche Aufgabe dieser Untersuchung, die Zerlegung der Thermokraft fester elektrolytischer Thermoketten mit Hilfe der Thermodynamik, herangetreten wird, soll zunächst untersucht werden, wie weit die Anwendung der thermodynamischen Prinzipien auf die festen Ketten innerhalb der verhältnismäßig großen Temperaturgebiete statthaft ist. Bei den Thermoketten selbst ist eine direkte Kontrolle für die Zulässigkeit dieses Verfahrens nicht möglich. Dagegen kann bei den festen isothermen Ketten eine experimentelle Prüfung durchgeführt werden.

Die Voraussetzung für die thermodynamische Berechnung elektromotorischer Kräfte bildet die Kenntnis der chemischen Vorgänge, die sich in den galvanischen Elementen abspielen. Sie werden (für eine feste Kette mit kationisch leitenden Elektrolyten) dargestellt durch die Reaktionsgleichung:



Für die Berechnung ist eine speziellere Kenntnis der Einzelvorgänge in der Kette nicht erforderlich, es genügt die summarische Gleichung.

Auf Grund der Kenntnis der Überföhrungszahlen in festen Salzen sind wir nun aber in der Lage, den Gesamtvorgang in zwei an den beiden Elektroden des Systems lokalisierte Teilvorgänge zu zerlegen. Im vorliegenden Falle geht am Metallpol Metall in Lösung, indem es an Stelle der in Richtung des Halogenpols abwandernden Kationen in das Gitter des festen Elektrolyten eintritt. Da der Elektrolyt rein kationisch leitet, findet bei Vergleich von Anfangs- und Endzustand des Systems an dieser Stelle sonst keine Veränderung statt. Am Halogenpol geht Halogen in Lösung und bildet mit den vom Metallpol herkommenden Kationen neues MeX. Schaltet man nun zwei Ketten vom angenommenen Typus, die sich auf verschiedenen Temperaturen befinden, gegeneinander, so daß sich der durch Gleichung (4) dargestellte Vorgang in der einen von links nach rechts, in der anderen im umgekehrten Sinne vollzieht, so erhält man ein System, in dem sich insgesamt die gleichen Vorgänge (vgl. Tabelle 2) abspielen, wie in den beiden Thermoketten, die aus je zwei gleichnamigen Halbelementen der beiden Ketten aufgebaut werden können, wie es die beiden folgenden Schemata veranschaulichen:



Eine ähnliche Überlegung läßt sich auch für die Ketten mit aniontisch leitenden Salzen und für die Daniellketten durchführen. Gelingt nun der Nachweis, daß die Berechnung der E.M.K. der isothermen Ketten auf Grund einer Anwendung der Thermodynamik auf den in der Kette sich abspielenden Gesamtvorgang in Übereinstimmung mit der Erfahrung möglich ist, dann ist damit zugleich die Berechtigung für die Anwendung des gleichen Verfahrens auf die festen elektrolytischen Thermoketten im gleichen Temperaturgebiet sichergestellt. Es sei deshalb zunächst die Thermodynamik der isothermen Ketten behandelt, die übrigens auch außerhalb des Rahmens dieser Arbeit selbständiges Interesse beanspruchen darf.

I. Thermodynamik fester isothermer galvanischer Elemente.

Den Ausgangspunkt für die thermodynamische Behandlung des Problems bildet die GIBBS-HELMHOLTZ'sche Gleichung (6), die bei Berücksichtigung des NERNST'schen Wärmetheorems die Affinität einer Reaktion bzw. ihre E.M.K. zu berechnen gestattet:

$$A - U = T \frac{dA}{dT} \quad (6)$$

(A = Affinität bzw. thermodynamisches Potential, U = Wärmetönung der Reaktion bei konstantem Druck). Die Temperaturabhängigkeit von U läßt sich nach KIRCHHOFF durch folgenden Ausdruck darstellen:

$$U_T = U_0 + E_T^{\text{Me}} + E_T^{\text{X}} - E_T^{\text{MeX}}, \quad (7)$$

worin U_0 die Wärmetönung der Reaktion am absoluten Nullpunkt bedeutet und E , der gesamte Wärmeinhalt der an der Reaktion beteiligten Stoffe, durch die Gleichung:

$$E_T = \int_0^T C_p dT + \Sigma(q) \quad (8)$$

gegeben ist. (C_p = Mol. - Wärme, q = unstetige Änderung des molaren Wärmeinhaltes.) Ein dem KIRCHHOFF'schen analoger Satz gilt für A :

$$A_T = A_0 + F_T^{\text{Me}} + F_T^{\text{X}} - F_T^{\text{MeX}}, \quad (9)$$

worin F_T entsprechend des thermodynamischen Potentials der an der Reaktion beteiligten Stoffe bedeutet, das sich berechnet zu:

$$F_T = - T \cdot \int_0^T \frac{E}{T^2} \cdot dT, \quad (10)$$

wobei E nach Gleichung (8) bestimmt ist.

Da $A_0 = U_0$, also nach Gleichung (7) zu ermitteln ist, kann nach Gleichung (9) die dem thermodynamischen Potential einer Reaktion entsprechende elektromotorische Kraft aus thermischen Daten berechnet werden, wenn die Wärmetönung der Reaktion bei einer Temperatur und der Wärmeinhalt der an der Reaktion beteiligten Stoffe als Temperaturfunktion bis zum absoluten Nullpunkt bekannt sind.

Da es hier zunächst mit Rücksicht auf die Theorie der Thermoketten nur darauf ankommt, nicht die Absolutwerte der E.M.K., sondern ihre Temperaturabhängigkeit aus thermischen Daten zu be-

rechnen, begnügen wir uns zunächst mit der Prüfung von Gleichung (9), indem wir sie auf zwei verschiedene Temperaturen T_1 und T_2 anwenden und gleichzeitig A durch E.M.K. ersetzen, in folgender Form:

$$\text{E.M.K.}_{T_1} = \text{E.M.K.}_{T_2} + \left(F_{T_1}^{\text{Me}} - F_{T_2}^{\text{Me}} \right) + \left(F_{T_1}^{1/2 X_2} - F_{T_2}^{1/2 X_2} \right) - \left(F_{T_1}^{\text{MeX}} - F_{T_2}^{\text{MeX}} \right) \quad (9a)$$

Ist also die elektromotorische Kraft einer festen galvanischen Kette bei einer Temperatur T_2 gegeben, dann muß sich die Temperaturabhängigkeit der E.M.K. nach Gleichung (9a) berechnen lassen. Setzt man umgekehrt die Anwendbarkeit des NERNST'schen Wärmesatzes auf galvanische Elemente vom Typus der untersuchten voraus, dann ergibt Gleichung (9a) eine weitere Möglichkeit, die experimentellen Ergebnisse zu prüfen.

Tabellen 16—19, sowie Figg. 9—11 zeigen die Ergebnisse¹⁾ dieser Prüfung nach Gleichung (9a) für die vier untersuchten isothermen Ketten. Es zeigt sich in der Tat, daß die berechneten Werte mit den empirisch gefundenen ausgezeichnet übereinstimmen. Der mittlere Fehler der Einzelmessungen, bezogen auf die berechneten Werte, beträgt wie bisher stets ungefähr 3 M.V.

Man hätte daran denken können, die gefundenen Werte direkt mit Hilfe der GIBBS-HELMHOLTZ'schen Gleichung (6) zu kontrollieren, indem man die Wärmetönung der einzelnen Reaktionen unter Benutzung der elektromotorischen Kraft ($= E$) und ihres Temperaturkoeffizienten nach der umgeformten Gleichung (6):

$$U = F \cdot \left(E - T \frac{dE}{dT} \right) \quad (6a)$$

¹⁾ Die zur Berechnung benutzten E - und F -Werte der einzelnen Stoffe konnten bis 600° größtenteils den MIETHING'schen „Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhaltes fester Körper“ entnommen werden. Um auch oberhalb 600° absolut den Vergleich durchführen zu können, war eine Erweiterung der Tabellen erforderlich, wozu die benötigten C_p - und q -Werte den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH-SCHEEL entnommen wurden. Auch für die beiden Halogene war eine Neuberechnung erforderlich. Für Bromsilber sind die spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen unbekannt. Um auch bei den aus Bromsilber aufgebauten Systemen einen orientierenden Überblick zu erhalten, habe ich die C_p - T -Kurve des AgBr unter Benutzung der wenigen vorhandenen experimentellen Daten in Analogie zur C_p - T -Kurve des NaBr bis zum Nullpunkt fortgeführt und zur Berechnung von E und F benutzt. Dementsprechend kommt den thermisch berechneten Werten der AgBr-Kette nicht das gleiche Gewicht zu wie bei den übrigen Ketten.

Tabelle 16.

Ag/AgCl/Cl₂.

$$\text{E.M.K.}_T = \text{E.M.K.}_{023} + (F_{\text{Ag}}^T - F_{\text{Ag}}^{023}) + (F_{1/2\text{Cl}_2}^T - F_{1/2\text{Cl}_2}^{023}) - (F_{\text{AgCl}}^T - F_{\text{AgCl}}^{023}).$$

T	Ag		$\frac{1}{2}\text{Cl}_2$		AgCl		$\Sigma(F_T - F_{023})$		E.M.K. _T		Differenz
	F_T	$F_T - F_{023}$	F_T	$F_T - F_{023}$	F_T	$F_T - F_{023}$	cal.	Volt	ber.	gef.	
400	-2744	+2899	-6070	+6336	-6716	+6864	+2371	+0,102	1,083	1,080	0,000
420	-2942	+2701	-6620	+5786	-7272	+6298	+2189	+0,093	1,070	1,072	-0,002
440	-3185	+2458	-7180	+5226	-7840	+5730	+1954	+0,083	1,060	1,065	-0,005
460	-3434	+2209	-7740	+4666	-8420	+5150	+1725	+0,074	1,051	1,057	-0,006
480	-3688	+1955	-8290	+4116	-9012	+4558	+1513	+0,065	1,042	1,048	-0,006
500	-3948	+1695	-8850	+3556	-9616	+3954	+1297	+0,059	1,036	1,039	-0,003
520	-4212	+1431	-9400	+3006	-10232	+3338	+1099	+0,049	1,026	1,029	-0,003
540	-4482	+1161	-10000	+2406	-10858	+2712	+855	+0,040	1,017	1,020	-0,003
560	-4757	+886	-10560	+1864	-11496	+2084	+666	+0,031	1,008	1,010	-0,002
580	-5036	+607	-11160	+1246	-12142	+1428	+425	+0,021	0,998	0,999	-0,001
600	-5320	+323	-11730	+676	-12800	+770	+229	+0,012	0,989	0,989	0,000
623	-5654	—	-12406	—	-13573	—	—	—	0,977	0,977	—
650	-6150	+402	-13190	+724	-14482	+912	+207	-0,009	0,968	0,960	+0,008
700	-6802	+1154	-14670	+2254	-16226	+2656	+752	-0,033	0,944	0,930	+0,014

Tabelle 17.

Ag/AgBr/Br₂.

$$\text{E.M.K.}_T = \text{E.M.K.}_{623} + (F_{\text{Ag}}^T - F_{\text{Ag}}^{623}) + (F_{1/2\text{Br}_2}^T - F_{1/2\text{Br}_2}^{623}) - (F_{\text{AgBr}}^T - F_{\text{AgBr}}^{623}).$$

T	Ag		1/2 Br ₂		AgBr ¹⁾		$\Sigma(F_T - F_{623})$		E.M.K. _T ber.	E.M.K. _T gef.	Differenz
	F _T	F _T - F ₆₂₃	F _T	F _T - F ₆₂₃	F _T	F _T - F ₆₂₃	cal	Volt			
400	-2744	+2899	-5344	+7070	-7712	+7562	+2407	+0,104	0,958	—	—
460	-3434	+2209	-7207	+5207	-9518	+5656	+1760	+0,076	0,930	0,940	-0,010
480	-3688	+1955	-7835	+4579	-10278	+4996	+1535	+0,067	0,921	0,932	-0,011
500	-3948	+1695	-8464	+3950	-10942	+4332	+1313	+0,057	0,911	0,918	-0,007
520	-4212	+1431	-9099	+3315	-11628	+3646	+1100	+0,048	0,902	0,909	-0,007
540	-4482	+1161	-9737	+2677	-12320	+2954	+884	+0,038	0,892	0,898	-0,006
560	-4757	+868	-10375	+2039	-13016	+2258	+667	+0,029	0,883	0,887	-0,004
580	-5036	+607	-11018	+1396	-13720	+1554	+449	+0,019	0,873	0,879	-0,006
600	-5320	+323	-11665	+749	-14434	+840	+232	+0,010	0,864	0,866	-0,002
623	-5643	—	-12414	—	-15274	—	—	—	0,854	0,854	—
650	-6045	+402	-13298	+884	-16258	+984	+302	-0,013	0,841	0,840	+0,001
700	-6797	+1154	-14952	+2538	-18138	+2864	+828	-0,036	0,818	0,814	+0,004

¹⁾ Vgl. Ann. S. 208.

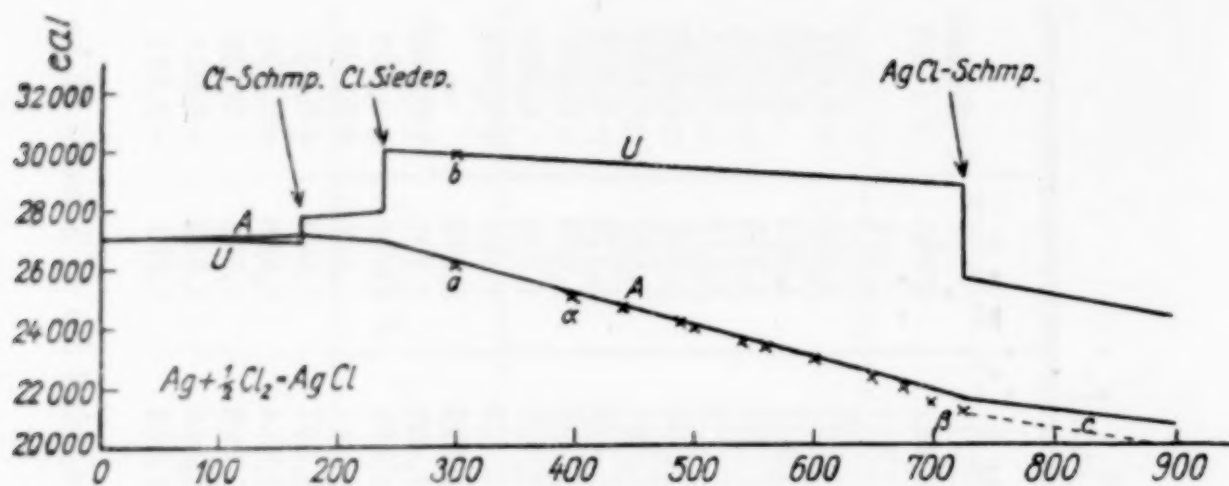
Tabelle 18.

Pb/PbCl₂/Cl₂.

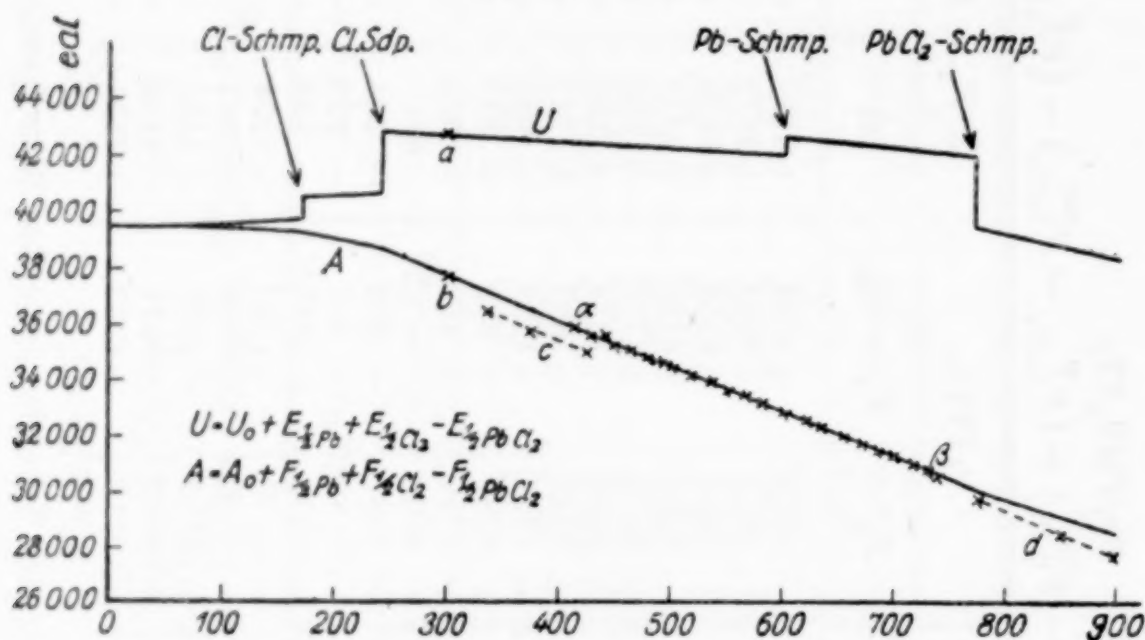
$$\text{E.M.K.}_T = \text{E.M.K.}_{600} + (F_{1/2}^T \text{Pb} - F_{1/2}^T \text{Pb} - F_{1/2}^T \text{Cl}_2) + (F_{1/2}^T \text{Pb} - F_{1/2}^T \text{Pb} - F_{1/2}^T \text{Cl}_2) - (F_{1/2}^T \text{PbCl}_2 - F_{1/2}^T \text{PbCl}_2).$$

T	1/2 Pb		1/2 Cl ₂		1/2 PbCl ₂		$\Sigma(F_T - F_{600})$		E.M.K. _T ¹⁾		Differenz
	F _T	F _T - F ₆₀₀	F _T	F _T - F ₆₀₀	F _T	F _T - F ₆₀₀	cal	Volt	ber.	gef.	
400	-2343	+1899	-6070	+5660	-4820	+4363	+3196	+0,139	1,561	1,560	+0,001
420	-2516	+1726	-6620	+5110	-5219	+3964	+2872	+0,125	1,547	1,547	0,000
440	-2697	+1545	-7180	+4550	-5627	+3556	+2539	+0,110	1,532	1,534	-0,002
460	-2880	+1362	-7740	+3990	-6044	+3139	+2213	+0,096	1,518	1,519	-0,001
480	-3070	+1172	-8290	+3440	-6470	+2713	+1899	+0,083	1,505	1,507	-0,003
500	-3255	+987	-8850	+2880	-6905	+2278	+1589	+0,069	1,491	1,493	-0,002
520	-3448	+794	-9440	+2290	-7346	+1837	+1247	+0,054	1,476	1,478	-0,002
540	-3640	+602	-10000	+1730	-7794	+1389	+943	+0,041	1,463	1,464	-0,001
560	-3836	+406	-10560	+1170	-8250	+933	+633	+0,028	1,450	1,450	0,000
580	-4037	+205	-11160	+570	-8714	+469	+306	+0,013	1,435	1,434	+0,001
600	-4242	—	-11730	—	-9183	—	—	—	1,422	1,422	—
620	-4464	+222	-12320	-590	-9691	-508	-304	-0,013	1,409	1,407	+0,002
640	-4691	+449	-12900	-1170	-10180	-997	-622	-0,027	1,395	1,393	+0,002
660	-4917	+675	-13480	-1750	-10670	-1487	-938	-0,041	1,381	1,378	+0,003
680	-5145	+903	-14070	-2340	-11170	-1987	-1256	-0,055	1,367	1,364	+0,003
700	-5370	+1128	-14670	-2940	-11680	-2497	-1571	-0,068	1,354	1,348	-0,006
720	-5610	+1368	-15250	-3520	-12180	-2927	-1891	-0,082	1,340	1,332	-0,008
740	-5845	+1603	-15860	-4130	-12700	-3517	-2216	-0,096	1,326	1,315	-0,011
760	-6080	+1838	-16460	-4730	-13210	-4037	-2531	-0,110	1,312	1,291	-0,011

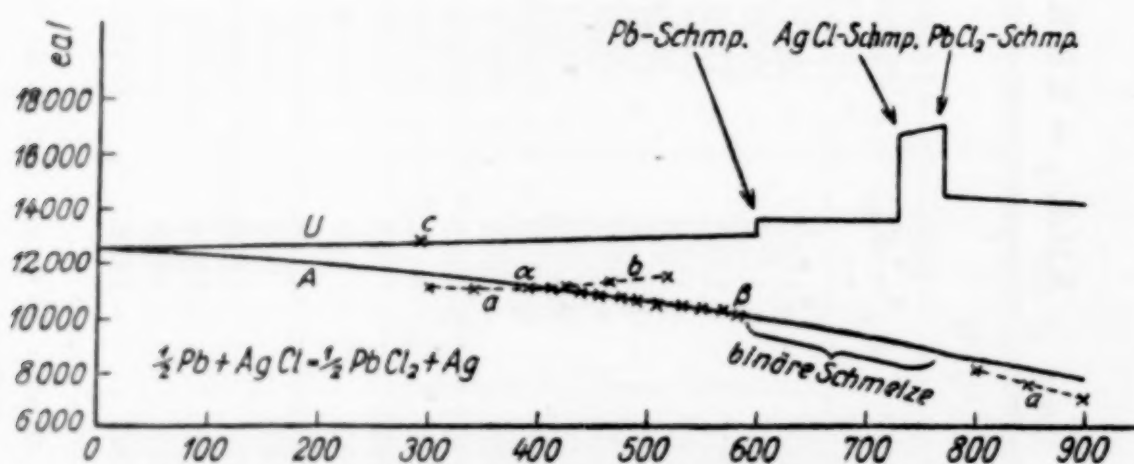
¹⁾ Nach diesen Werten, die u. a. unter Benutzung der Schmelzwärme des Bleis gewonnen wurden, sind die in Tabelle 12 benutzten Interpolationsgleichungen berechnet worden.

Fig. 9. $\text{Ag} + \text{Cl} = \text{AgCl}$.

Die experimentell gef. Werte sind mit \times ($\alpha - \beta$), die von anderen Autoren bestimmten mit a (WOLFF), b (FISCHER), c (LORENZ) bezeichnet.

Fig. 10. $\frac{1}{2} \text{Pb} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \frac{1}{2} \text{PbCl}_2$.

Die experimentell gef. Werte sind mit \times ($\alpha - \beta$), die von anderen Autoren bestimmten mit a (KOREF UND BRAUNE, GÜNTHER, KRAMER), b (LEWIS UND RANDALL), c (KATAYAMA), d (LORENZ) bezeichnet.

Fig. 11. $\frac{1}{2} \text{Pb} + \text{AgCl} = \frac{1}{2} \text{PbCl}_2 + \text{Ag}$.

Die experimentell gef. Werte sind mit \times ($\alpha - \beta$), die von anderen Autoren bestimmten mit a (LORENZ), b (HABER), c (Mittelwert nach Tabelle XXIV) bezeichnet.

Tabelle 19.

Pb/PbCl₂/AgCl/Ag.

$$\text{E.M.K.}_T = \text{E.M.K.}_{600} + (F_T^{1/2 \text{ Pb}} - F_{600}^{1/2 \text{ Pb}}) + (F_T^{\text{AgCl}} - F_{600}^{\text{AgCl}}) - (F_T^{1/2 \text{ PbCl}_2} - F_{600}^{1/2 \text{ PbCl}_2}) - (F_T^{\text{Ag}} - F_{600}^{\text{Ag}}).$$

T	F _T - F ₆₀₀				Σ (F _T - F ₆₀₀)		E.M.K. _T ber.	E.M.K. _T gef.	Diff.
	1/2 Pb	AgCl	1/2 PbCl ₂	Ag	cal	Volt			
400	+1899	+6094	+4363	+2576	+1054	+0,046	0,482	0,478	-0,004
420	+1726	+5528	+3964	+2378	+ 912	+0,039	0,475	0,474	-0,001
440	+1545	+4960	+3556	+2135	+ 814	+0,035	0,471	0,470	-0,001
460	+1362	+4380	+3139	+1886	+ 717	+0,031	0,467	0,466	-0,001
480	+1172	+3788	+2713	+1632	+ 615	+0,027	0,463	0,461	-0,002
500	+ 987	+3184	+2278	+1372	+ 521	+0,023	0,459	0,456	-0,003
520	+ 794	+2558	+1837	+1108	+ 407	+0,017	0,453	0,453	0,000
540	+ 602	+1942	+1389	+ 838	+ 317	+0,014	0,450	0,448	-0,002
560	+ 406	+1314	+ 933	+ 563	+ 224	+0,010	0,446	0,444	-0,002
580	+ 205	+ 658	+ 469	+ 284	+ 110	+0,005	0,441	0,439	-0,002
600	—	—	—	—	—	—	(0,436)	(0,436)	—

berechnet und mit den auf anderen Wegen bestimmten vergleicht. Eine nähere Überlegung zeigt jedoch sofort, daß wegen des großen Zahlenwertes von $F (= 23\,046 \text{ cal})$ die Genauigkeit, mit der dE/dT bestimmt werden konnte, nicht ausreicht, um diese Kontrolle durchzuführen. Bei einem Absolutwert des Temperaturkoeffizienten von etwa 15 cal, wie er etwa bei der Blei-Chlorkette gefunden wurde, und einer Temperatur von 600° absol. würde der mögliche Fehler bei einer sicher zu günstig angenommenen Unsicherheit des Temperaturkoeffizienten von 2 cal für die Berechnung von U bereits 1200 cal. betragen.

Mit Hilfe von Gleichung (7) und (9) dagegen läßt sich die Kontrolle durchführen, indem man, ausgehend von einem experimentell bestimmten Werte von A_T , nach Gleichung (9) die A -Kurve bis herab zu Null berechnet. Da weiter $A_0 = U_0$ ist, kann dann nach Gleichung (7) U_T berechnet und an der Erfahrung geprüft werden, ohne daß die bei direkter Anwendung der GIBBS-HELMHOLTZ'schen Gleichung durch den Temperaturkoeffizienten von A bedingte Unsicherheit in die Rechnung eingeht. Auf diesem Wege sind die A - und U -Kurven (Figg. 9—11) berechnet worden. Dabei ergibt sich zunächst noch eine weitere Kontrollmöglichkeit, indem nun ein Vergleich mit den experimentell bestimmten elektromotorischen Kräften der entsprechenden Ketten in wäßriger Lösung bei Zimmertemperatur durchgeführt werden kann. Eine Zusammenstellung der

experimentell gefundenen Werte mit den nach Gleichung (9) berechneten zeigt Tabelle 20.

Tabelle 20.

Bezeichnung der Kette	E.M.K. ₃₀₀ ber. Volt	E.M.K. ₃₀₀ gef. Volt	Beobachter
1. Ag/AgCl/Cl ₂	1,130	1,1301	WOLFF, <i>Z. Elektrochem.</i> 20 (1914), 19.
2. Pb/PbCl ₂ /Cl ₂	1,631	1,625	LEWIS u. RANDALL, <i>Thermodynamik u. d. freie Energie chem. Substanzen</i> , Wien 1927.
3. Pb/PbCl ₂ /AgCl/Ag	0,498	0,495	Differenz v. 1. u. 2. „gef.“

Gleichung (9) bzw. (9a) leistet also mindestens als Extrapolationsformel über große Temperaturgebiete, hier etwa 350°, ausgezeichnete Dienste.

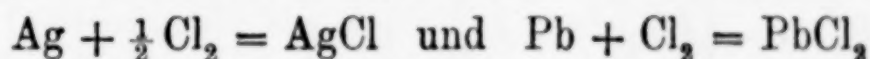
Tabelle 21 endlich gestattet einen Vergleich der nach Gleichung (7) und (9) berechneten Wärmetönungen der Reaktionen bei Zimmertemperatur mit den von verschiedenen Autoren experimentell bestimmten. Auch hier ist Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen vorhanden, wie man ihnen bei calorischen Messungen begegnet.

Tabelle 21.

Reaktion	U_{300} ber. cal.	U_{300} gef. cal.	Beobachter
1. Ag + $\frac{1}{2}$ Cl ₂ = AgCl	29940	$\left\{ \begin{array}{l} 29940 \\ 30610 \\ 30410 \end{array} \right.$	FISCHER, <i>Z. Elektrochem.</i> 18 (1912), 287 WOLFF, <i>Z. Elektrochem.</i> 20 (1914), 19 BRAUNE u. KOREF, <i>Z. anorg. Ch.</i> 87 (1914), 186
		Mittel: 30320	
2. $\frac{1}{2}$ Pb + $\frac{1}{2}$ Cl ₂ = $\frac{1}{2}$ PbCl ₂	42792	$\left\{ \begin{array}{l} 42850 \\ 42700 \\ 42745 \end{array} \right.$	BRAUNE u. KOREF, <i>Z. anorg. Ch.</i> 87 (1914), 186 GÜNTHER, <i>Z. Elektrochem.</i> 23 (1917), 197 KRAMER, <i>Z. Elektrochem.</i> 26 (1920), 97
		Mittel: 42767	
3. $\frac{1}{2}$ Pb + AgCl = $\frac{1}{2}$ PbCl ₂ + Ag	12840	12447	Differenz der Mittelwerte von 1. u. 2. „gef.“

Damit sind sämtliche Kontrollmöglichkeiten erschöpft. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die experimentellen Ergebnisse dieser Arbeit durch die mehrfachen Vergleichsmöglichkeiten, die zu lückenloser Übereinstimmung geführt haben, sowohl experimentell, als auch thermodynamisch als sicher fundiert angesehen werden können. Insbesondere dürfen die Ergebnisse der in diesem Abschnitt durchgeführten Untersuchungen als Beweis dafür angesehen

werden, daß die Berechnung der Temperaturabhängigkeit elektromotorischer Kräfte aus thermischen Daten unter Zugrundelegung der chemischen Vorgänge in diesen festen Ketten bis zu sehr hohen Temperaturen durchgeführt werden darf, so daß auch unter Berücksichtigung der in der Einleitung des theoretischen Teils durchgeführten Überlegungen die Anwendung der gleichen thermodynamischen Methode auf die festen elektrolytischen Thermoketten gut begründet erscheint. Darüber hinaus stellen die in Tabelle 21 mitgeteilten Ergebnisse einen neuen Beweis für die Gültigkeit des NERNST'schen Wärmetheorems dar. Das ist um so bemerkenswerter, als es sich bei dieser Prüfung des Theorems um Extrapolationen über weit größere Temperaturbereiche handelt, als sie bisher bei derartigen Untersuchungen durchgeführt worden sind, wobei noch zu beachten ist, daß diese mit den Werten von je drei bzw. vier voneinander völlig unabhängigen thermischen Meßreihen durchgeführt werden müssen. Wir sind damit in der Lage, in Verbindung mit den experimentell bestimmten Werten zum erstenmal für zwei chemische Reaktionen, nämlich die Reaktionen:



die thermodynamischen Energiegrößen, Affinität und Wärmetönung, über das ganze Existenzgebiet der festen Verbindungen bis zu ihren Schmelzpunkten, und wenn wir die Untersuchungen von LORENZ mit hinzunehmen, bis fast zu ihren Siedepunkten als Temperaturfunktion zu übersehen, wie es in den Figg. 9 und 10 graphisch dargestellt ist.

II. Thermodynamik fester elektrolytischer Thermoketten.

Wie in der Einleitung ausgeführt wurde, kann die elektromotorische Kraft einer festen elektrolytischen Thermokette wie die eines Thermoelementes überhaupt als komplexe Größe aufgefaßt werden. Bezeichnen wir mit dE die empirische Thermokraft, mit dE_1 die durch den Stoffumsatz bedingte Komponente, mit dE_2 die „Restkomponente“, d. h. die im Temperaturgefälle erzeugte elektromotorische Kraft, so erhalten wir:

$$dE = dE_1 + dE_2. \quad (11)$$

Nach den Ausführungen und Ergebnissen des vorigen Abschnittes sind wir nun ohne weiteres in der Lage, die gleichen thermodynamischen Prinzipien, die zur Berechnung der Temperaturabhängigkeit der E.M.K. fester isothermer Ketten benutzt worden

sind, auf die in Tabelle 2 formulierten Vorgänge in den festen elektrolytischen Thermoketten anzuwenden, d. h. dE_1 zu berechnen. Bezeichnen wir wieder mit F das thermodynamische Potential der an der Reaktion beteiligten reinen Stoffe, dem Werte nach gegeben durch Gleichung (10) so bekommen wir:

$$dE_1 = \Sigma(dF), \quad (12)$$

worin unter dem Summenzeichen die Gesamtänderung des thermodynamischen Potentials aller an der Reaktion beteiligten Stoffe verstanden ist. Angewandt auf die beiden typischen Thermoketten, die aus kationisch leitenden Salzen aufgebaut werden können (vgl. Tab. 2), erhalten wir ($T_2 > T_1$):

a) für die Kette: $\text{Me}/\text{MeX}/\text{Me}$ und die Reaktion: $\text{Me}_{T_2} \rightarrow \text{Me}_{T_1}$

$$dE_1^{\text{Me}} = F_{T_1}^{\text{Me}} - F_{T_2}^{\text{Me}} \quad (12a)$$

b) für die Kette: $\text{X}_2/\text{MeX}/\text{X}_2$ und die Reaktion:



$$dE_1^{\text{X}} = - \left[\left(F_{T_1}^{1/2 \text{X}_2} - F_{T_2}^{1/2 \text{X}_2} \right) - \left(F_{T_1}^{\text{MeX}} - F_{T_2}^{\text{MeX}} \right) \right], \quad (12b)$$

wobei durch den Index von dE_1 angedeutet werden soll, daß sich die Gleichung auf eine Thermokette mit Metallelektroden bzw. Gas-elektroden bezieht. Ganz analoge Gleichungen lassen sich für die entsprechenden Thermoketten mit anionisch leitenden Salzen aufstellen.

Ehe wir die neu gewonnenen Gleichungen zur Berechnung der Komponenten der Thermokraft benutzen, soll versucht werden, Gleichung (11) mit Hilfe bereits bekannter Ergebnisse früherer Abschnitte dieser Arbeit abzuleiten und damit auch formal zu begründen. Wie gezeigt worden ist, läßt sich die E.M.K. einer festen isothermen Kette vom Typus $\text{Me}/\text{MeX}/\text{X}_2$ (MeX = kationisch leitendes Salz) durch folgende Gleichungen darstellen:

$$\left. \begin{aligned} \text{E.M.K.}_{T_1} = \text{E.M.K.}_{T_2} + & \underbrace{\left(F_{T_1}^{\text{Me}} - F_{T_2}^{\text{Me}} \right)}_{+ dE_1^{\text{Me}}} \\ & + \underbrace{\left(F_{T_1}^{1/2 \text{X}_2} - F_{T_2}^{1/2 \text{X}_2} \right) - \left(F_{T_2}^{\text{MeX}} - F_{T_1}^{\text{MeX}} \right)}_{- dE_1^{\text{X}}} \end{aligned} \right\} \quad (9a)$$

und

$$\text{E.M.K.}_{T_1} = \text{E.M.K.}_{T_2} + dE_{\text{Me}/\text{MeX}/\text{Me}} - dE_{\text{X}_2/\text{MeX}/\text{X}_2} \quad (2b)$$

In diesen beiden Gleichungen beziehen sich die Glieder:

$$(F_{T_1}^{\text{Me}} - F_{T_2}^{\text{Me}}) = dE_1^{\text{Me}} \quad \text{und} \quad dE_{\text{Me/MeX/Me}}_{T_2 T_1}$$

auf die Metallelektrode, die Glieder:

$$(F_{T_1}^{1/2 X_2} - F_{T_2}^{1/2 X_2}) - (F_{T_1}^{\text{MeX}} - F_{T_2}^{\text{MeX}}) = -dE_1^{\text{X}} \quad \text{und} \quad dE_{\text{X}_2/\text{MeX/X}_2}_{T_2 T_1}$$

auf die Halogenelektrode der Kette Me/MeX/X₂ (vgl. Gleichung (5 a)). Indem wir die rechten Seiten der Gleichungen (9 a) und (2 b) gleichsetzen, erhalten wir:

$$dE_1^{\text{Me}} - dE_1^{\text{X}} = dE_{\text{Me/MeX/Me}}_{T_2 T_1} - dE_{\text{X}_2/\text{MeX/X}_2}_{T_2 T_1}, \quad (13)$$

worin nur noch Glieder vorkommen, die sich paarweise auf die beiden Elektroden beziehen. Um sie paarweise gleichsetzen zu können, fügen wir auf der rechten Seite $-dE_2^{\text{MeX}}$ und $+dE_2^{\text{MeX}}$ hinzu und erhalten:

$$dE_1^{\text{Me}} - dE_1^{\text{X}} = dE_{\text{Me/MeX/Me}}_{T_2 T_1} - dE_2^{\text{MeX}} - dE_{\text{X}_2/\text{MeX/X}_2}_{T_2 T_1} + dE_2^{\text{MeX}}, \quad (13 a)$$

woraus sich ohne weiteres ergibt:

$$a) \quad dE_{\text{Me/MeX/Me}}_{T_2 T_1} = dE_1^{\text{Me}} + dE_2^{\text{MeX}}, \quad (11 a)$$

$$b) \quad dE_{\text{X}_2/\text{MeX/X}_2}_{T_2 T_1} = dE_1^{\text{X}} + dE_2^{\text{MeX}}. \quad (11 b)$$

Diese beiden Gleichungen sind mit Gleichung (11) identisch.

Die Zerlegung der Thermokraft in ihre beiden Komponenten nach Gleichung (12) und (11) ist für die einzelnen Thermoketten in den Tabellen 22—28 (vgl. auch Figg. 12—15) durchgeführt. Am Kopf jeder Tabelle steht die nach Tabelle 2 jeweils auf die in den Ketten vor sich gehenden Reaktionen angewandte Gleichung (12). Das Vorzeichen bezieht sich, wie bei der gesamten E.M.K. der Ketten, so auch für die Komponenten dE_1 und dE_2 , auf die „Lötstelle“, die auf konstanter Temperatur gehalten wurde (623 bzw. 600° abs.). Die in den Tabellen verzeichneten Werte von dE_1 und dE_2 geben also der Größe und Richtung nach den Wert der Thermokraft der Ketten an, den sie besitzen würden, wenn in den Ketten entweder nur der an den beiden Elektroden isotherm, aber bei verschiedenen Temperaturen sich abspielende Vorgang elektromotorisch wirksam wäre (dE_1), oder wenn an den „Lötstellen“ selbst keine Potentialdifferenz vorhanden, die E.M.K. also nur in den homogenen Leitern der Ketten durch das Temperaturgefälle erzeugt wäre (dE_2).

Tabelle 22.

Ag/AgCl/Ag.

$$d E_{\text{Ag/AgCl/Ag}} = d E_1^{\text{Ag}} + d E_2^{\text{AgCl}}; \quad d E_1^{\text{Ag}} = (F_T^{\text{Ag}} - F_{623}^{\text{Ag}}).$$

T	$(F_T^{\text{Ag}} - F_{623}^{\text{Ag}})$		$d E_{\text{Ag/AgCl/Ag}}$	$d E_2^{\text{AgCl}}$	$d E_2^{\text{AgCl}^{1)}$	Differenz
	cal	Volt	Volt	Volt	Volt	
380	+3132	+0,136	-0,290	-0,426	—	—
400	+2899	+0,126	-0,261	-0,387	—	—
420	+2701	+0,117	-0,233	-0,350	—	—
440	+2458	+0,107	-0,207	-0,314	—	—
460	+2209	+0,096	-0,181	-0,277	—	—
480	+1955	+0,085	-0,156	-0,241	—	—
500	+1695	+0,074	-0,131	-0,205	-0,210	+0,005
520	+1431	+0,062	-0,108	-0,170	-0,174	+0,004
540	+1161	+0,050	-0,085	-0,135	-0,141	+0,006
560	+ 886	+0,038	-0,064	-0,102	-0,107	+0,005
580	+ 607	+0,026	-0,044	-0,070	-0,074	+0,004
600	+ 323	+0,014	-0,023	-0,037	+0,039	+0,002
623	—	—	—	—	—	—
650	- 402	-0,017	+0,024	+0,041	+0,049	-0,008
700	-1154	-0,050	+0,065	+0,115	+0,130	-0,015

Tabelle 23.

Ag/AgBr/Ag.

$$d E_{\text{Ag/AgBr/Ag}} = d E_1^{\text{Ag}} + d E_2^{\text{AgBr}}; \quad d E_1^{\text{Ag}} = (F_T^{\text{Ag}} - F_{623}^{\text{Ag}}).$$

T	$(F_T^{\text{Ag}} - F_{623}^{\text{Ag}})$		$d E_{\text{Ag/AgBr/Ag}}$	$d E_2^{\text{AgBr}}$	$d E_2^{\text{AgBr}^{2)}$	Differenz
	cal	Volt	Volt	Volt	Volt	
380	+3132	+0,136	-0,275	-0,411	—	—
400	+2899	+0,126	-0,244	-0,370	—	—
420	+2701	+0,117	-0,217	-0,334	—	—
440	+2458	+0,107	-0,119	-0,297	—	—
460	+2209	+0,096	-0,163	-0,259	-0,299	-0,040
480	+1955	+0,085	-0,137	-0,222	-0,257	-0,035
500	+1695	+0,074	-0,113	-0,187	-0,219	-0,032
520	+1431	+0,062	-0,093	-0,155	-0,183	-0,028
540	+1161	+0,050	-0,072	-0,122	-0,142	-0,020
560	+ 886	+0,038	-0,053	-0,091	-0,105	-0,014
580	+ 607	+0,026	-0,035	-0,061	-0,070	-0,009
600	+ 323	+0,014	-0,017	-0,031	-0,037	-0,006
623	—	—	—	—	—	—
650	- 402	-0,017	+0,018	+0,035	+0,037	+0,002
700	-1154	-0,050	+0,045	+0,095	+0,094	-0,001

¹⁾ Berechnet nach der Kette $\text{Cl}_2/\text{AgCl}/\text{Cl}_2$, vgl. Tabelle 26.

²⁾ Berechnet nach der Kette $\text{Br}_2/\text{AgBr}/\text{Br}_2$, vgl. Tabelle 27.

Tabelle 24.

Ag/AgJ/Ag.

$$dE_{\text{Ag/AgJ/Ag}} = dE_1^{\text{Ag}} + dE_2^{\text{AgJ}}; \quad dE_1^{\text{Ag}} = (F_T^{\text{Ag}} - F_{618}^{\text{Ag}}).$$

T	$(F_T^{\text{Ag}} - F_{618}^{\text{Ag}})$		$dE_{\text{Ag/AgJ/Ag}}$	dE_2^{AgJ}
	cal	Volt	Volt	Volt
$\beta - \text{AgJ}$				
318	+3753	+0,163	-0,260	-0,423
333	+3691	+0,160	-0,236	-0,396
343	+3485	+0,151	-0,220	-0,371
359	+3308	+0,143	-0,196	-0,339
376	+3116	+0,135	-0,173	-0,308
383	+3037	+0,131	-0,163	-0,294
390	+2955	+0,128	-0,154	-0,282
414	+2699	+0,117	-0,124	-0,241
$\alpha - \text{AgJ}$				
420	+2640	+0,114	-0,113	-0,227
440	+2397	+0,104	-0,102	-0,206
460	+2184	+0,093	-0,090	-0,183
480	+1894	+0,082	-0,079	-0,161
500	+1634	+0,071	-0,068	-0,139
520	+1370	+0,059	-0,056	-0,115
540	+1100	+0,047	-0,044	-0,091
560	+ 825	+0,036	-0,033	-0,069
580	+ 546	+0,024	-0,021	-0,045
600	+ 262	+0,011	-0,010	-0,021
618	—	—	—	—
650	- 463	-0,020	+0,019	+0,039
700	-1215	-0,053	+0,049	+0,102

Tabelle 25.

Pb/PbCl₂/Pb.

$$dE_{\text{Pb/PbCl}_2/\text{Pb}} = dE_1^{\text{Pb}} + dE_2^{\text{PbCl}_2};$$

$$dE_1^{\text{Pb}} = [(F_{1/2}^T \text{Pb} - F_{1/2}^{600} \text{Pb}) - (F_{1/2}^T \text{PbCl}_2 - F_{1/2}^{600} \text{PbCl}_2)].$$

T	$(F_{1/2}^T \text{Pb} - F_{1/2}^{600} \text{Pb})$	$(F_{1/2}^T \text{PbCl}_2 - F_{1/2}^{600} \text{PbCl}_2)$	$\Sigma(F^T - F^{600})$	$dE_{\text{Pb/PbCl}_2/\text{Pb}}$	$dE_2^{\text{PbCl}_2}$
	cal	cal	cal	Volt	Volt
400	+1899	+4363	-2464	-0,107	-0,113
420	+1726	+3964	-2238	-0,097	-0,106
440	+1545	+3556	-2011	-0,088	-0,096
460	+1362	+3139	-1777	-0,078	-0,083
480	+1172	+2713	-1541	-0,067	-0,070
500	+ 987	+2278	-1291	-0,056	-0,058
520	+ 794	+1837	-1043	-0,045	-0,045
540	+ 602	+1389	- 787	-0,035	-0,034
560	+ 406	+ 933	- 527	-0,023	-0,023
580	+ 205	+ 469	- 264	-0,012	-0,012
600	—	—	—	—	—
620	- 222	- 508	+ 386	+0,017	+0,012
640	- 449	- 997	+ 548	+0,025	+0,023
660	- 675	-1487	+ 812	+0,035	+0,034
680	- 903	-1987	+1084	+0,047	+0,047
700	-1128	-2497	+1369	+0,060	+0,060
720	-1368	-2927	+1559	+0,067	+0,070

Tabelle 26.

 $\text{Cl}_2/\text{AgCl}/\text{Cl}_2$.

$$d E_{\text{Cl}_2/\text{AgCl}/\text{Cl}_2} = d E_1^{\text{Cl}} + d E_2^{\text{AgCl}};$$

$$d E_1^{\text{Cl}} = - \left[(F_{1/2 \text{Cl}_2}^T - F_{1/2 \text{Cl}_2}^{623}) - (F_{\text{AgCl}}^T - F_{\text{AgCl}}^{623}) \right].$$

T	$(F_{1/2 \text{Cl}_2}^T - F_{1/2 \text{Cl}_2}^{623})$	$(F_{\text{AgCl}}^T - F_{\text{AgCl}}^{623})$	$\Sigma(F^T - F^{623})$		$d E_{\text{Cl}_2/\text{AgCl}/\text{Cl}_2}$	$d E_2^{\text{AgCl}}$
	cal	cal	cal	Volt	Volt	Volt
480	+4116	+4558	+442	+0,019	—	—
500	+3556	+3954	+398	+0,017	-0,193	-0,210
520	+3006	+3338	+332	+0,014	-0,160	-0,174
540	+2406	+2712	+306	+0,013	-0,128	-0,141
560	+1864	+2084	+220	+0,010	-0,097	-0,107
580	+1246	+1428	+182	+0,008	-0,066	-0,074
600	+ 676	+ 770	+ 94	+0,004	-0,035	-0,039
623	—	—	—	—	—	—
650	- 724	- 912	-188	-0,008	+0,041	+0,049
700	-2254	-2656	-402	-0,018	+0,112	+0,130

Tabelle 27.

 $\text{Br}_2/\text{AgBr}/\text{Br}_2$.

$$d E_{\text{Br}_2/\text{AgBr}/\text{Br}_2} = d E_1^{\text{Br}} + d E_2^{\text{AgBr}}$$

$$d E_1^{\text{Br}} = - \left[(F_{1/2 \text{Br}_2}^T - F_{1/2 \text{Br}_2}^{623}) - (F_{\text{AgBr}}^T - F_{\text{AgBr}}^{623}) \right].$$

T	$F_{1/2 \text{Br}_2}^T - F_{1/2 \text{Br}_2}^{623}$	$F_{\text{AgBr}}^T - F_{\text{AgBr}}^{623}$	$\Sigma(F^T - F^{623})$		$d E_{\text{Br}_2/\text{AgBr}/\text{Br}_2}$	$d E_2^{\text{AgBr}}$
	cal	cal	cal	Volt	Volt	Volt
400	+7070	+7562	+492	+0,021	—	—
460	+5207	+5656	+449	+0,019	-0,280	-0,299
480	+4579	+4996	+417	+0,018	-0,239	-0,257
500	+3950	+4332	+382	+0,016	-0,203	-0,219
520	+3315	+3646	+331	+0,014	-0,169	-0,183
540	+2677	+2954	+277	+0,012	-0,131	-0,142
560	+2039	+2258	+219	+0,009	-0,096	-0,105
580	+1396	+1554	+168	+0,007	-0,063	-0,070
600	+ 749	+ 840	+ 91	+0,004	-0,033	-0,037
623	—	—	—	—	—	—
650	- 884	- 984	-100	-0,004	+0,033	+0,037
700	-2538	-2864	-326	-0,014	+0,080	+0,094

Das Ergebnis der Berechnung ist für die beiden Gruppen von festen elektrolytischen Thermoketten in charakteristischer Weise verschieden. Während bei allen empirischen Thermoketten der positive Strom vom heißen zum kalten Pol fließt, $d E$ also (für $T_{623} > T$) negatives Vorzeichen besitzt, hat bei allen Ketten mit kationisch leitenden Salzen (Typus Ia und IIa, Tabelle 2) die durch den chemischen Vorgang bedingte Komponente der Thermokraft ($d E_1$) entgegengesetztes Vorzeichen. Wäre also in diesen Thermoketten

Tabelle 28.
Cl₂/PbCl₂/Cl₂.
 $dE_{\text{Cl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Cl}_2} = dE_1^{\text{Cl}} + dE_2^{\text{PbCl}_2}$; $dE_1^{\text{Cl}} = - (F_{1/2\text{Cl}_2}^T - F_{1/2\text{Cl}_2}^{600})$.

T	$- (F_{1/2\text{Cl}_2}^T - F_{1/2\text{Cl}_2}^{600})$		$dE_{\text{Cl}_2/\text{PbCl}_2/\text{Cl}_2}$	$dE_2^{\text{PbCl}_2}$	$dE_2^{\text{PbCl}_2 1)}$	Differenz
	cal	Volt	Volt	Volt	Volt	
400	-5660	-0,245	-0,254	-0,009	-0,006	-0,003
420	-5110	-0,222	-0,233	-0,011	-0,009	-0,002
440	-4550	-0,198	-0,207	-0,009	-0,006	-0,003
460	-3990	-0,173	-0,181	-0,008	-0,005	-0,003
480	-3440	-0,149	-0,154	-0,005	-0,003	-0,002
500	-2880	-0,125	-0,129	-0,004	-0,002	-0,002
520	-2290	-0,099	-0,105	-0,006	0,000	-0,006
540	-1730	-0,075	-0,077	-0,002	+0,001	-0,003
560	-1170	-0,050	-0,052	-0,002	0,000	-0,002
580	- 570	-0,024	-0,026	-0,002	0,000	-0,002
600	—	—	—	—	—	—
620	+ 590	+0,025	+0,026	+0,001	-0,005	+0,006
640	+1170	+0,050	+0,052	+0,002	-0,002	+0,004
660	+1750	+0,075	+0,079	+0,004	-0,001	+0,005
680	+2340	+0,100	+0,103	+0,003	0,000	+0,003
700	+2940	+0,121	+0,129	+0,008	0,000	+0,008
720	+3520	+0,153	+0,155	+0,002	+0,003	-0,001

nur der chemische Vorgang elektromotorisch wirksam, wie in den isothermen Ketten, dann würde der thermoelektrische Strom in umgekehrter Richtung fließen wie in den empirischen Ketten. Bei den beiden Bleichloridthermoketten dagegen, die den Typus Ib und IIb der Tabelle 2 darstellen, besitzt dE_1 dasselbe Vorzeichen wie in den empirischen Ketten und ist auch dem absoluten Betrage nach fast vollkommen identisch mit der gesamten Thermokraft der Ketten dE . Während deshalb die Rechnung nach Gleichung (11) bei den aniontisch leitenden festen Thermoketten für die „Restkomponente“ dE_2 innerhalb der Fehlergrenzen nahezu den Wert Null ergibt, erreicht dieser thermoelektrische Homogeneffekt bei den kationtisch leitenden Ketten sehr bedeutende Beträge. Eine Übersicht über die soeben gekennzeichneten qualitativen Verhältnisse in den einzelnen Ketten gewährt Tabelle 29.

Tabelle 29.

	dE	dE_1	dE_2	Bemerkungen
Ag/AgCl/Ag	—	+	— (!)	kationt. Leiter
Ag/AgBr/Ag	—	+	— (!)	„ „
Ag/AgJ/Ag	—	+	— (!)	„ „
Cl ₂ /AgCl/Cl ₂	—	+	— (!)	„ „
Br ₂ /AgBr/Br ₂	—	+	— (!)	„ „
Pb/PbCl ₂ /Pb	—	— (!)	0	aniont. Leiter
Cl ₂ /PbCl ₂ /Cl ₂	—	— (!)	0	„ „

¹⁾ Berechnet nach der Kette: Pb/PbCl₂/Pb, vgl. Tabelle 25.

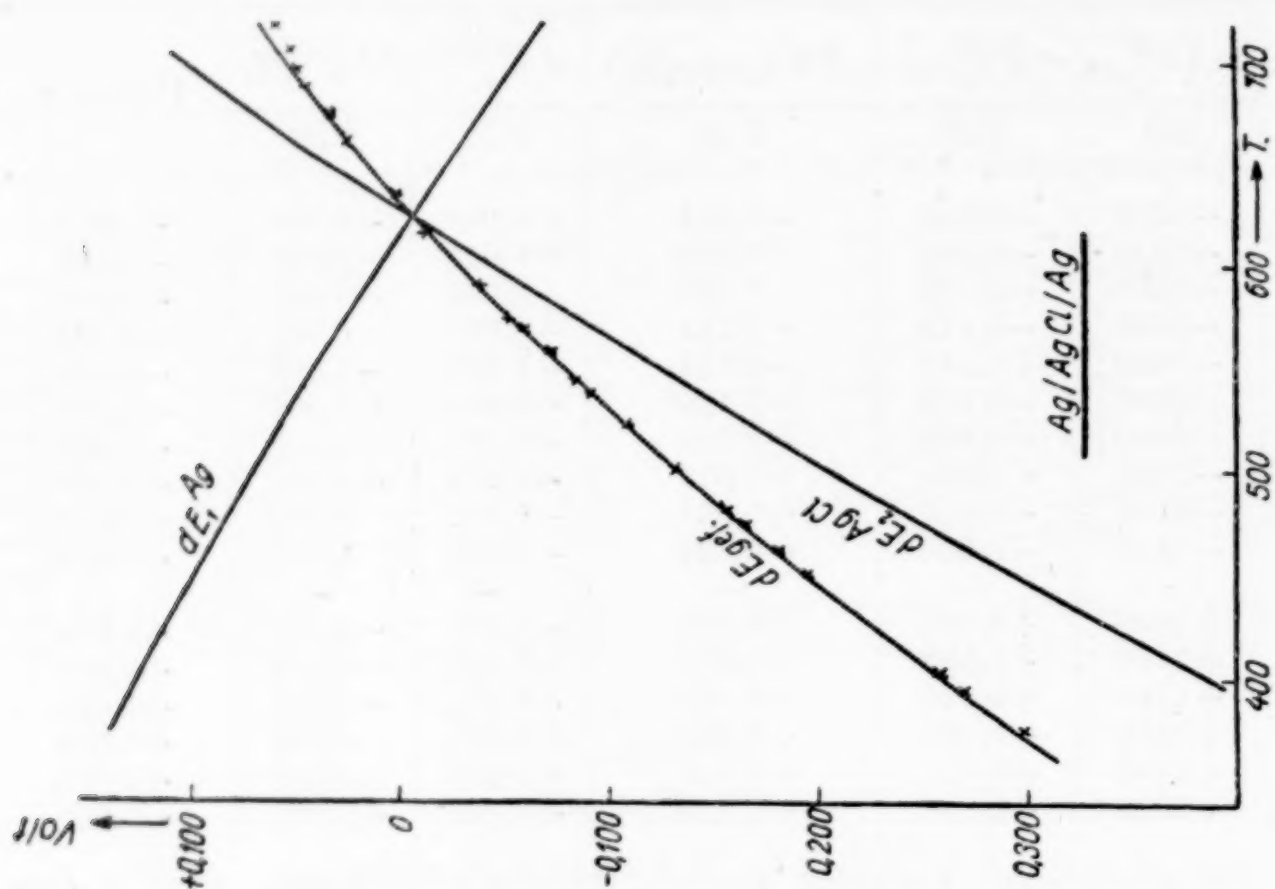


Fig. 13.

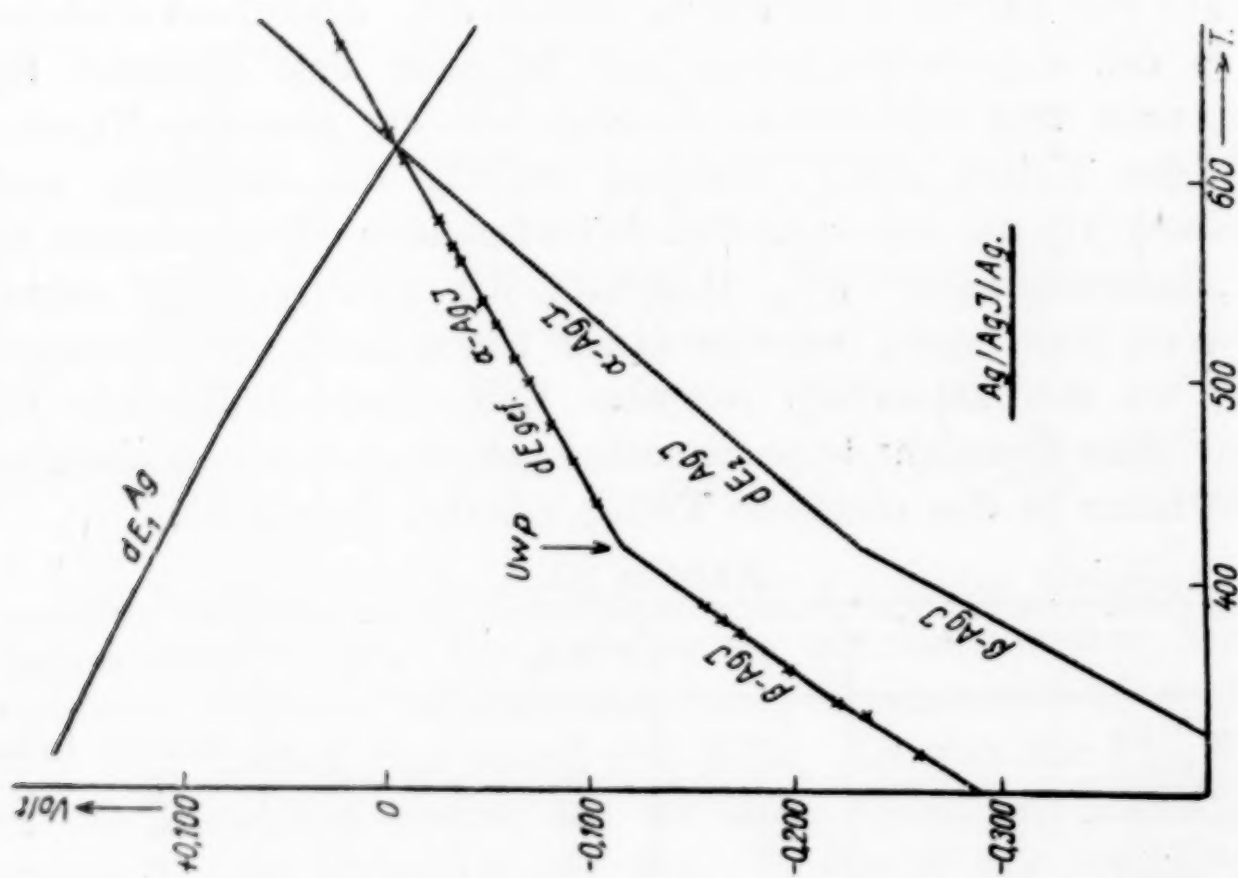


Fig. 12.

Fig. 13.

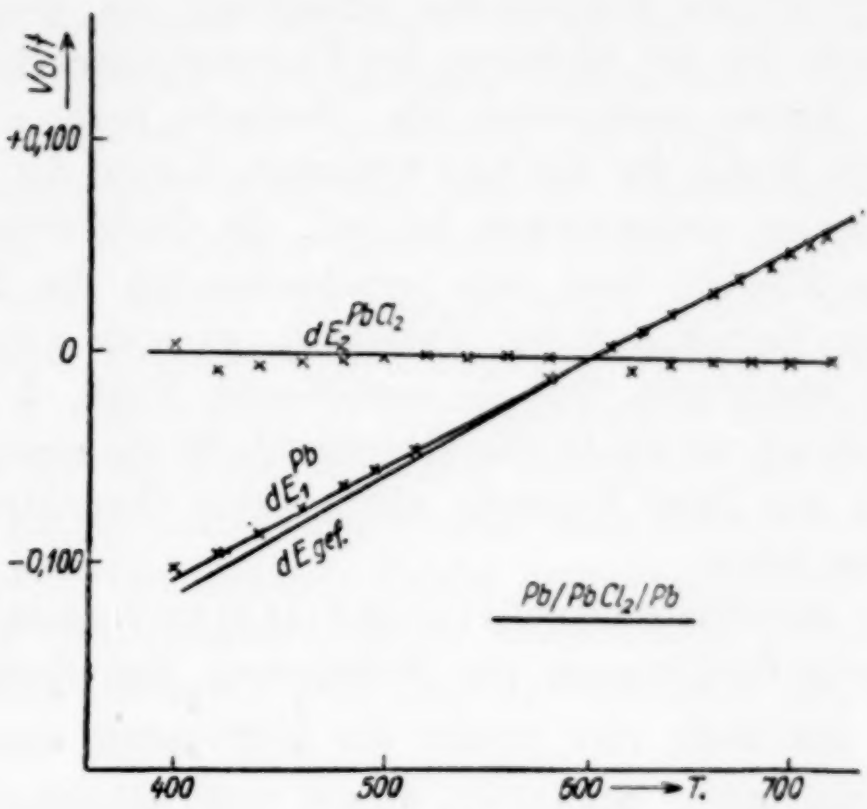


Fig. 14.

Fig. 12.

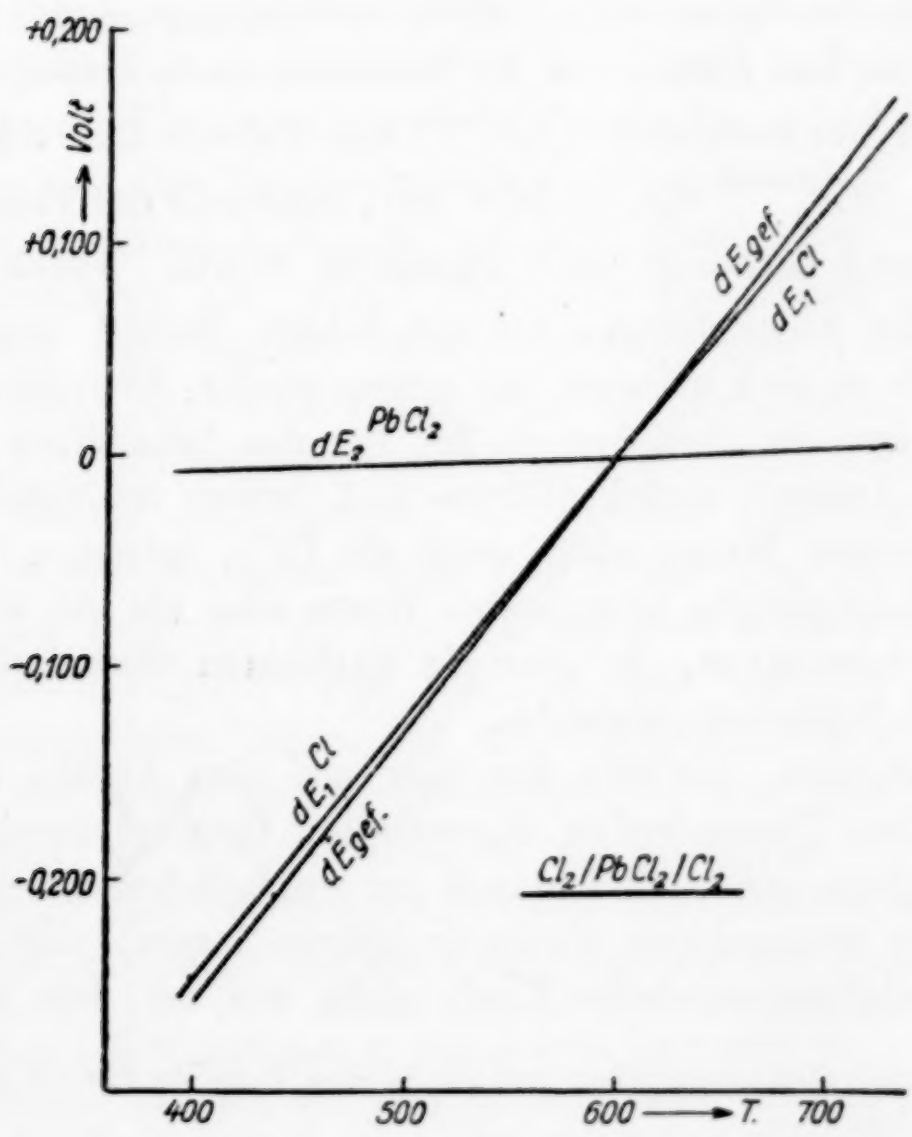


Fig. 15.

Durch (!) ist die Komponente bezeichnet, die ihres absoluten Betrages wegen für die Richtung des Thermostromes innerhalb der empirischen Ketten maßgebend ist. Bedenkt man, auf wie verschiedenartige Weise für die vier typischen Ketten die Berechnung der Komponenten vorgenommen ist (vgl. die Gleichungen am Kopf der Tabellen 22—28) bzw. wie verschiedenartig die Vorgänge in den einzelnen Ketten sind (vgl. Tabelle 2), so muß man es fast als einen Zufall bezeichnen, daß die resultierende Kraft, d. h. die meßbare Thermokraft, so wenig charakteristisch für die einzelnen Ketten ist, daß man aus ihrer Kenntnis allein keine theoretischen Folgerungen ziehen kann.

Wie aus den Gleichungen (11 a) und (11 b) hervorgeht¹⁾, existieren immer je zwei Gleichungen zur Berechnung der Restkomponente dE_2^{MeX} , so daß auch hier wieder die Möglichkeit einer Kontrolle vorhanden ist, indem man dE_2 einmal nach Gleichung (11 a) aus den experimentellen und thermischen Daten der Kette Me/MeX/Me, und weiter nach Gleichung (11 b) aus den entsprechenden Daten der Kette $X_2/\text{MeX}/X_2$ berechnet. Man überzeugt sich leicht, daß diese beiden Methoden voneinander völlig unabhängig sind. Trotzdem erhält man in den Fällen, wo die Rechnung nach beiden Methoden durchgeführt werden konnte (dE_2^{AgCl} vgl. Tabelle 22, dE_2^{AgBr} vgl. Tabelle 23, $dE_2^{\text{PbCl}_2}$ vgl. Tabelle 28), innerhalb der Fehlergrenzen der Größe und Richtung nach identische Werte. Verhältnismäßig groß sind die Abweichungen bei den beiden Reihen von dE_2^{AgBr} . Hier handelt es sich offenbar um systematische Abweichungen, die vermutlich auf die Unsicherheit der für das Bromsilber benutzten thermischen Daten²⁾ zurückzuführen sind, jedoch im Mittel, bezogen auf die kleineren Werte, nicht mehr als 15% betragen. Die nach der Kette Ag/AgBr/Ag berechneten Werte sind als die wahrscheinlicheren zu bezeichnen, da hier die unsicheren thermischen Daten nicht in die Rechnung eingehen.

Die Aufgaben, die mit der hier auf eine Anzahl von festen elektrolytischen Thermoketten angewandten thermodynamischen Methoden zu lösen sind, sind damit im wesentlichen erschöpft. Es hat sich der einwandfreie Nachweis führen lassen, daß in diesen Ketten die elektromotorische Kraft nicht wie bei den isothermen

¹⁾ Vgl. auch Gleichung (13 a) und die in den Tabellen 22—28 aufgeführten speziellen Gleichungen.

²⁾ Vgl. Anm. S. 208.

galvanischen Elementen allein auf die an den Elektroden sich abspielenden Vorgängen zurückgeführt werden kann. Die durch sie bedingte Komponente der Thermokraft ist sogar unter Umständen von entgegengesetzter Richtung, wie die Thermokraft der empirischen Ketten. Es müssen also außer diesen Kräften noch andere Kräfte ins Spiel treten, die gegebenenfalls größer sind als die an die chemischen Vorgänge gebundenen, so daß sie den Ablauf der Reaktionen in den Ketten in entgegengesetzter Richtung erzwingen können, als sie von selbst verlaufen würden. Diese folglich in den homogenen Leitern unter dem Einfluß eines Temperaturgefälles entstehenden elektromotorischen Kräfte erreichen beträchtliche Werte in den aus kationischen Leitern aufgebauten Thermoketten. In den anionisch leitenden Bleichloridthermoketten dagegen sind sie verschwindend klein.

Eine Erklärung für dieses quantitativ verschiedenartige Verhalten dieser beiden Gruppen von festen elektrolytischen Thermoketten kann natürlich vom Standpunkt der Thermodynamik aus nicht gegeben werden. Es läßt sich jedoch zeigen, daß sich die durch die thermodynamische Betrachtungsweise gewonnenen Resultate wenigstens zunächst qualitativ mit Vorstellungen in Übereinstimmung bringen lassen, die der osmotischen Theorie der galvanischen Stromerzeugung bzw. der Elektronentheorie entnommen sind. Vom Standpunkt der osmotischen Theorie aus kann man, worauf schon RASCH und HINRICHSSEN¹⁾ auf Grund einer von ihnen aufgefundenen Beziehung der Leitfähigkeit fester Elektrolyte zur Temperatur hingewiesen haben, die festen elektrolytischen Thermoketten als heterotherme Konzentrationsketten auffassen, in denen, die Abwesenheit sonstiger Kräfte vorausgesetzt, der (positive oder negative) Ionenstrom innerhalb der festen Salze vom heißen zum kalten Pol, also in derselben Richtung wie der Wärmestrom fließen müßte, da ja der „osmotische Druck“ bzw. die „Aktivität“ der die Elektrizitätsleitung besorgenden Ionen mit der Temperatur zunimmt. Dabei bleibt es für unsere Zwecke gleichgültig, ob man diese Temperaturabhängigkeit, die sich z. B. durch die Erhöhung der spezifischen Leitfähigkeit und der Geschwindigkeit der Selbstdiffusion²⁾ zu erkennen gibt, als durch die Erhöhung der Zahl der „osmotisch wirk-

¹⁾ RASCH und HINRICHSSEN, *Z. Elektrochem.* 14 (1908), 41.

²⁾ TUBANDT, REINHOLD und JOST, *Z. phys. Chem.* 129 (1927), 69; vgl. auch Handbuch der Physik, Bd. 13, Art.: Elektrolytische Leitung in festen Körpern von V. HEVESY.

samen“ Ionen (Dissoziation) oder durch die Zunahme der Ionenbeweglichkeit des vollständig dissoziiert gedachten festen Salzes oder durch beides bedingt ansieht. Es ist nach dieser Theorie zu erwarten, daß in den kationisch leitenden elektrolytischen Thermoketten der positive elektrische Strom, soweit er durch das Temperaturgefälle in der gekennzeichneten Weise verursacht wird, vom heißen zum kalten Pol fließt. dE_2^{MeX} muß also ($T_{823} > T$) nach der in dieser Arbeit benutzten Bezeichnungsweise einen negativen Wert besitzen. Diese Forderung der Theorie ist in allen untersuchten kationisch leitenden Thermoketten erfüllt. In den anionischen Leitern sollte der positive Strom, entgegen dem Wärmestrom, vom kalten zum heißen Pol fließen. Mit dieser Forderung der Theorie stehen die gefundenen Ergebnisse nicht direkt in Widerspruch, da die für dE_2^{MeX} berechneten Werte innerhalb der Fehlergrenze gleich Null sind, so daß über das Vorzeichen dieser Komponente keine sichere Aussage gemacht werden kann. (Es überwiegen zwar, entgegen der Theorie, die negativen Vorzeichen ($T_{800} > T$), doch treten gelegentlich auch positive Werte auf, (vgl. Tabelle 28). Unbefriedigend ist dagegen zunächst der große Unterschied der Absolutwerte der „Restkomponenten“ bei den beiden Gruppen von festen elektrolytischen Leitern, während man nach der Theorie Werte von gleicher Größenordnung erwarten sollte. Diese Schwierigkeit läßt sich durch folgende Überlegung beseitigen: Bisher war angenommen worden, daß die „Restkomponente“ dE_2 lediglich durch osmotisch-elektrische Effekte innerhalb des festen Elektrolyten allein bedingt sei. Dabei ist nicht berücksichtigt, daß auch im äußeren metallischen Schließungskreis, wie wir annehmen müssen, ein elektrischer Homogeneffekt auftritt. Seine Entstehung können wir uns in ähnlicher Weise wie bei den elektrolytischen Leitern verursacht denken, indem wir den verschieden temperierten homogenen metallischen Leiter gleichfalls als eine heterotherme Konzentrationskette auffassen, in der statt eines Ionenstromes ein Elektronenstrom fließt. Nehmen wir an, daß die Elektronenkonzentration bzw. ihre „Aktivität“ gleichfalls mit der Temperatur zunimmt, so resultiert ein negativer (Elektronen-) Strom, der im äußeren metallischen Schließungskreise vom heißen zum kalten Pol fließt. Da in dem anionisch leitenden Elektrolyten der negative (Ionen-)Strom gleichfalls vom heißen zum kalten Pol, also entgegen der metallischen Komponente fließt, so heben sich die beiden Kräfte wenigstens zum Teil auf. Bei den

kationtisch leitenden Thermoketten sind dagegen die beiden elektrischen Homogeneffekte von gleicher Richtung. Der Unterschied in der Größenordnung der dE_2^{MeX} -Werte für die beiden Gruppen von Thermoketten findet auf diese Weise wenigstens qualitativ eine plausible Erklärung.

Man kann nun noch einen Schritt weiter gehen, indem man im Anschluß an die letzten Überlegungen den von BENEDICKS gesuchten thermoelektrischen Homogeneffekt in metallischen Leitern auf Grund der gefundenen Werte der Größenordnung nach abzuschätzen versucht. Wir nehmen zu diesem Zweck an, was auf Grund der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit der untersuchten Salze berechtigt sein dürfte, daß der thermoelektrische Effekt in den homogenen elektrolytischen Leitern von gleicher Größenordnung, wenn auch gegebenenfalls von entgegengesetzter Richtung ist. Ferner dürfen wir aus den verhältnismäßig kleinen Werten der Thermokraft metallischer Thermoelemente schließen, daß auch bei verschiedenen Metallen (wozu in diesem Falle auch der als Elektrodenmaterial benutzte Graphit gerechnet ist) der gesuchte Effekt ungefähr gleich groß und von gleicher Richtung ist. Bezeichnen wir mit dE_2^{MeX} , wie bisher, die berechnete „Restkomponente“, die wir nun als zusammengesetzte Größe auffassen, mit $dE_2^{\text{met.}}$, den thermoelektrischen Homogeneffekt in Metallen, mit $dE_2^{\text{elektrol.}}$ den gleichen Effekt in festen Elektrolyten, dann bekommen wir:

$$dE_2^{\text{met.}} + dE_2^{\text{elektrol.}} = dE_2^{\text{MeX}_I} \quad (\text{für kationt. leitende Elektrolyte}).$$

$$dE_2^{\text{met.}} - dE_2^{\text{elektrol.}} = dE_2^{\text{MeX}_{II}} = 0 \quad (\text{für aniont. leitende Systeme}).$$

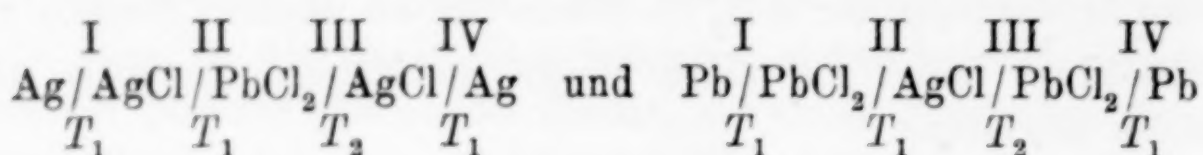
Durch Addition der beiden Gleichungen erhalten wir:

$$dE_2^{\text{met.}} = \frac{1}{2} dE_2^{\text{MeX}_I},$$

d. h. der thermoelektrische Homogeneffekt in metallischen Leitern (Benedickseffekt) ist etwa halb so groß, wie die „Restkomponente“ in festen kationtisch leitenden Thermoketten, erreicht also ziemlich erhebliche Beträge, die weit größer sind, als die von BENEDICKS auf experimentellem Wege qualitativ erfaßten Effekte.

Die bisherigen in dieser Arbeit mitgeteilten Untersuchungen beschränken sich auf Thermoketten, bei denen die festen elektrolytischen Leiter mit reversiblen Metall- bzw. Halogenelektroden kombiniert waren. Es sei jedoch darauf hingewiesen, daß nach der

gleichen thermodynamischen Methode auch rein elektrolytische Thermoketten behandelt werden können. In folgenden Ketten:



heben sich die Potentiale an den Metallelektroden I und IV gegenseitig auf, so daß die Potentialdifferenz der rein elektrolytischen „Lötstellen“ II und III direkt gemessen werden kann. Auch in diesen Ketten läßt sich bei Kenntnis der Überföhrungszahlen und der Stromrichtung der gesamte chemische Vorgang, lokalisiert an den einzelnen Kontaktstellen, ableiten und zur thermodynamischen Berechnung benutzen. Es ergeben sich weiter, wie hier nur angedeutet sei, eine ganze Anzahl von Kombinationsmöglichkeiten mit anderen Ketten, die einen Vergleich mit bereits gefundenen Ergebnissen gestatten und neue Einblicke in das Problem fester elektrolytischer Thermoketten erhoffen lassen.

Zusammenfassung.

Die Thermokraft wird als eine komplexe GröÙe aufgefaßt, die, entsprechend den beiden calorischen (THOMSON- und PELTIER-)Effekten, in einen thermoelektrischen Homogeneffekt und einen thermoelektrischen Heterogeneffekt zerlegt gedacht werden kann. Die Berechnung dieser beiden Komponenten der Thermokraft läßt sich für feste elektrolytische Thermoketten vom Typus: Me/MeX/Me und $\text{X}_2/\text{MeX/X}_2$ bei Kenntnis der gesamten experimentell meßbaren Thermokraft der Ketten auf Grund der Tatsache durchführen, daß in diesen elektrolytischen Systemen der elektrische Strom wie bei den galvanischen Elementen von einem Materietransport begleitet wird, der für die Jodsilberthermokette auf experimentellem Wege bestimmt werden konnte. Ganz allgemein lassen sich die in Begleitung des thermoelektrischen Stromes auftretenden Änderungen stofflicher Natur ableiten, wenn außer der Stromrichtung die Überföhrungszahlen der festen Elektrolyte bekannt sind. Unter diesem Gesichtspunkte lassen sich vier Typen von festen elektrolytischen Thermoketten unterscheiden, deren Reaktionsgleichungen aufgestellt wurden.

Es wurde die E.M.K. folgender fester Ketten in einem Temperaturgebiet von etwa 150 bis etwa 500° C experimentell bestimmt:

I. Feste elektrolytische Thermoketten:

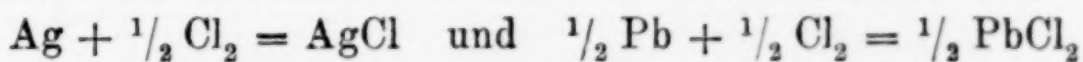
1. Ag/AgJ/Ag; 2. Ag/AgCl/Ag; 3. Ag/AgBr/Ag; 4. Pb/PbCl₂/Pb;
 5. Cl₂/AgCl/Cl₂; 6. Br₂/AgBr/Br₂; 7. Cl₂/PbCl₂/Cl₂.

II. Feste isotherme galvanische Elemente:

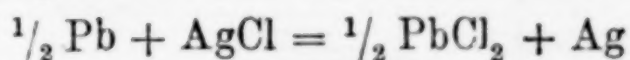
1. Ag/AgCl/Cl₂; 2. Ag/AgBr/Br₂; 3. Pb/PbCl₂/Cl₂;
 4. Pb/PbCl₂/AgCl/Ag.

Die E.M.K. galvanischer Elemente vom Typus Me/MeX/X₂ läßt sich in ihrer Temperaturabhängigkeit aus der Thermokraft der beiden Ketten Me/MeX/Me und X₂/MeX/X₂ berechnen. Die dadurch gegebene Möglichkeit einer experimentellen Kontrolle der Thermokräfte ergab eine zufriedenstellende Übereinstimmung mit den gefundenen Werten. Ferner läßt sich zur Kontrolle der Absolutwerte der E.M.K. fester galvanischer Elemente die E.M.K. der Daniellkette Pb/PbCl₂/AgCl/Ag aus den experimentell bestimmten elektromotorischen Kräften der beiden Ketten Ag/AgCl/Cl₂ und Pb/PbCl₂/Cl₂ mit großer Genauigkeit darstellen.

Durch die Berechnung der E.M.K. der untersuchten galvanischen Elemente aus thermischen Daten konnte nachgewiesen werden, daß das NERNST'sche Wärmetheorem für diese Systeme bis zu den Schmelztemperaturen der am Aufbau der Ketten beteiligten festen Elektrolyte Gültigkeit besitzt. Es konnten die thermodynamischen Energiegrößen, Wärmetönung und Affinität, der Reaktionen:



bis zu den Schmelzpunkten der festen Salze und der Reaktion:



bis zur eutektischen Temperatur der beiden Salze als Temperaturfunktion dargestellt werden. Da sich in den festen elektrolytischen Thermoketten, wie gezeigt werden konnte, gleichartige Vorgänge abspielen, wie in den galvanischen Elementen, ist durch diesen Nachweis zugleich auch die Anwendbarkeit des NERNST'schen Wärmetheorems auf feste elektrolytische Thermoketten sichergestellt.

Die thermodynamische Zerlegung der Thermokraft führte zu folgendem Ergebnis:

Die durch den Materietransport, bzw. durch die an den Elektroden sich abspielenden Vorgänge verursachte elektromotorische Kraft (thermoelektrischer Heterogeneffekt) bildet nur einen Teil der gesamten meßbaren Thermokraft. Ihre Richtung ist bei den kationisch leitenden Thermoketten der empirischen Thermokraft entgegengesetzt. Die „Restkomponente“ hat die gleiche Richtung wie die

experimentell bestimmbare Thermokraft und ist ihrem Werte nach größer als diese. Bei den aus aniontisch leitenden Elektrolyten aufgebauten Thermoketten ergibt die thermodynamische Berechnung nahezu quantitativ der Größe und Richtung nach die meßbare Thermokraft. Die „Restkomponente“ ist in diesem Falle innerhalb der Fehlergrenzen gleich Null.

Die „Restkomponente“ wird in eine Summe von zwei thermoelektrischen Homogeneffekten (Benedickseffekte) zerlegt, die im elektrolytisch leitenden und im metallisch leitenden Teile einer Thermokette auftreten. Beide Effekte sind von gleicher Größenordnung. Bei kationtisch leitenden Thermoketten sind sie gleich gerichtet, so daß die „Restkomponente“ bedeutende Beträge erreicht. Bei den aniontisch leitenden Ketten sind sie einander entgegengerichtet und heben sich deshalb fast vollkommen auf. Es läßt sich berechnen, daß der Benedickseffekt in Metallen etwa halb so groß ist, wie die „Restkomponente“ der Thermokraft in kationtisch leitenden festen Thermoketten.

Halle, Physikalisch-chemisches Laboratorium des Chemischen Instituts der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1928.

Zur Frage der Löslichkeit des Sauerstoffs in Eisen bzw. in Eisenoxydul (Oxoferrit, Wüstit).

Von C. BENEDICKS und H. LÖFQUIST.

Mit 2 Figuren im Text.

1. Einleitendes.

Die Verfasser haben neuerdings aus den im Schrifttum vorhandenen Angaben ein Diagramm des Systems Fe-O aufgestellt¹⁾ (Fig. 1). Demselben widerspricht aber ein Teilschaubild, das von

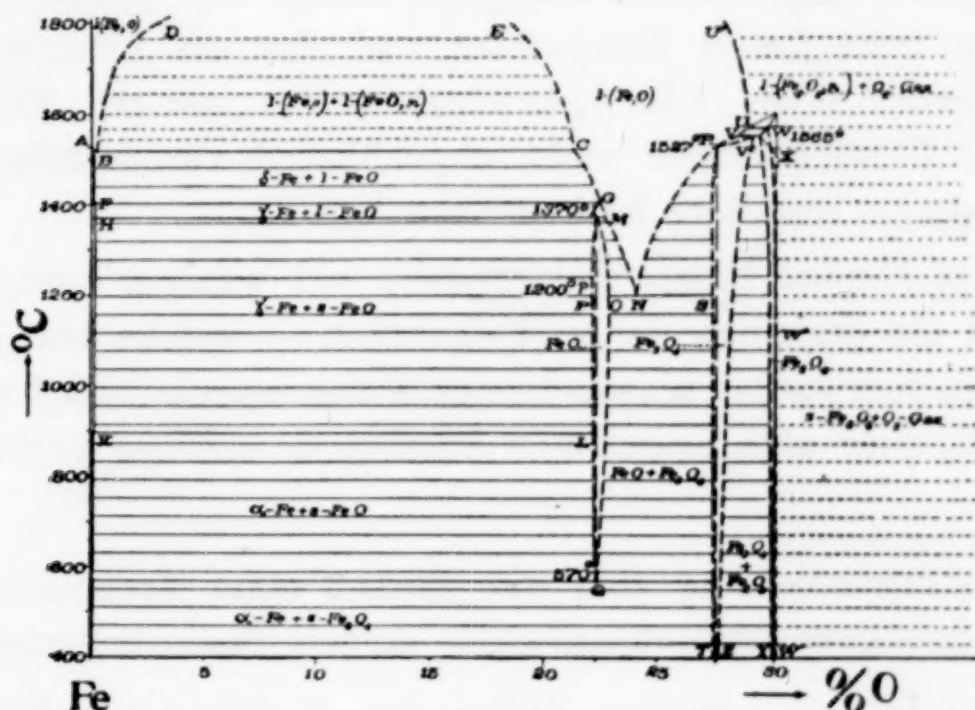


Fig. 1.

R. SCHENCK und T. DINGMANN²⁾ kürzlich veröffentlicht wurde, indem von diesen Verfassern 1. eine Löslichkeit von etwa 2,8% O im festen Fe behauptet wurde (Oxoferrit) — während wir früheren Beobachtungen gemäß eine Löslichkeit von nur 0,05% O angenommen hatten. Weiter wurde 2. das Homogenitätsgebiet $PLQO$ (Fig. 1) des Eisenoxyduls zu erheblich größerem O-Gehalt verlegt, so daß es ganz und gar rechts von der FeO -Vertikale fällt (Wüstit).

¹⁾ C. BENEDICKS und H. LÖFQUIST, Z. Ver. deutscher Ing. 71 (1927), 1576.

²⁾ R. SCHENCK und T. DINGMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 166 (1927), 113.

In Anbetracht der großen Wichtigkeit des Systems Fe-O erscheint es notwendig, der Ursache dieser Diskrepanz nachzugehen.

Das Diagramm Fig. 1 kann betrachtet werden als gewonnen durch eine sukzessive Oxydation von Fe (Aufbau) oder aber durch eine sukzessive Desoxydation (Abbau) etwa von Fe_2O_3 , bei konstant gehaltenen Temperaturen. Der Abbau kann einfach erzielt werden durch sukzessives Abpumpen von Sauerstoff des mit der Oxydphase in Gleichgewicht stehenden Gasraumes oder durch sukzessives Hinzufügen reduzierender Gase wie CO. Am meisten ist dieser Weg benutzt worden.

Die Hauptschwierigkeiten sind von zweierlei Art. Einerseits müssen die Versuche bis zum Erreichen des Gleichgewichtes fortgesetzt werden. Grundsätzlich ist dies nur dann einwandfrei erreicht, wenn es sich ergeben hat, daß der nämliche Zustand durch Abbau des Oxydes erhalten wird, wie durch seinen Aufbau.

Andererseits liegt die Schwierigkeit darin, ein Gefäßmaterial zu finden, das trotz hoher Temperatur und der oft überaus langen, zum Erreichen eines Gleichgewichtszustandes nötigen Erhitzungsdauer, den Versuchskörper nicht ungebührlich verunreinigt — was offenbar falsche Resultate herbeiführen kann.

Da der Einfluß dieser Fehlerquelle viel weniger berücksichtigt worden ist als derjenige der erstgenannten — welche bei den fraglichen Versuchen wohl in einwandfreier Weise berücksichtigt wurde —, ist es nötig, hier eine eingehende Auseinandersetzung vorzunehmen.

2. Auseinandersetzung über den Einfluß einer Fremdsubstanz bei Gleichgewichtsbestimmungen mittels Sauerstoffdruckes.

Es soll in schematischer Weise der Kurvenzug I (Fig. 2) den Sauerstoffdruck bei Gleichgewicht darstellen, bei gegebener Temperatur, und zwar der als rein zu betrachtenden Substanz. Der erste Anstieg ab entspricht dem bis zur Sättigung zunehmenden O-Gehalt des festen Fe. Die horizontale Strecke bc entspricht dem konstanten Druck, unter dem das O-gesättigte Fe mit Fe-gesättigtem FeO in Gleichgewicht steht; der zweite Anstieg cd entspricht dem mit dem O-Gehalt der FeO-Phase ansteigenden Sauerstoffdruck usw. Aus dem Verlauf des idealen Kurvenzuges I ist demgemäß auf die tatsächliche Ausdehnung der Homogenitätsgebiete für Fe ($a'b'$), FeO ($c'd'$), Fe_3O_4 und Fe_2O_3 zu schließen, wie sie oben im Diagramm schematisch dargestellt sind.

Nun wird allgemein durch Zusätze zu einer reinen Substanz ihr Dampfdruck herabgesetzt. Ebenso wird allgemein der Sauerstoffdruck eines Oxydes durch das Beimischen einer gelösten oder chemisch gebundenen Verunreinigung (mit niedrigem, eigenem O-Druck) herabgesetzt.

Wird nun angenommen, daß die vorhandenen Phasen verunreinigt sind durch die Aufnahme einer Fremdschubstanz in fester Lösung, so muß demnach allgemein gelten, daß die O-Drucke herabgesetzt werden. Dies sei durch den Kurvenzug II schematisch dargestellt. Angenommen ist dabei — als der einfachste Fall —, daß die Ausdehnung der Homogenitätsgebiete des Kurvenzuges II von der Verunreinigung nicht in nennenswerter Weise beeinflußt wird.

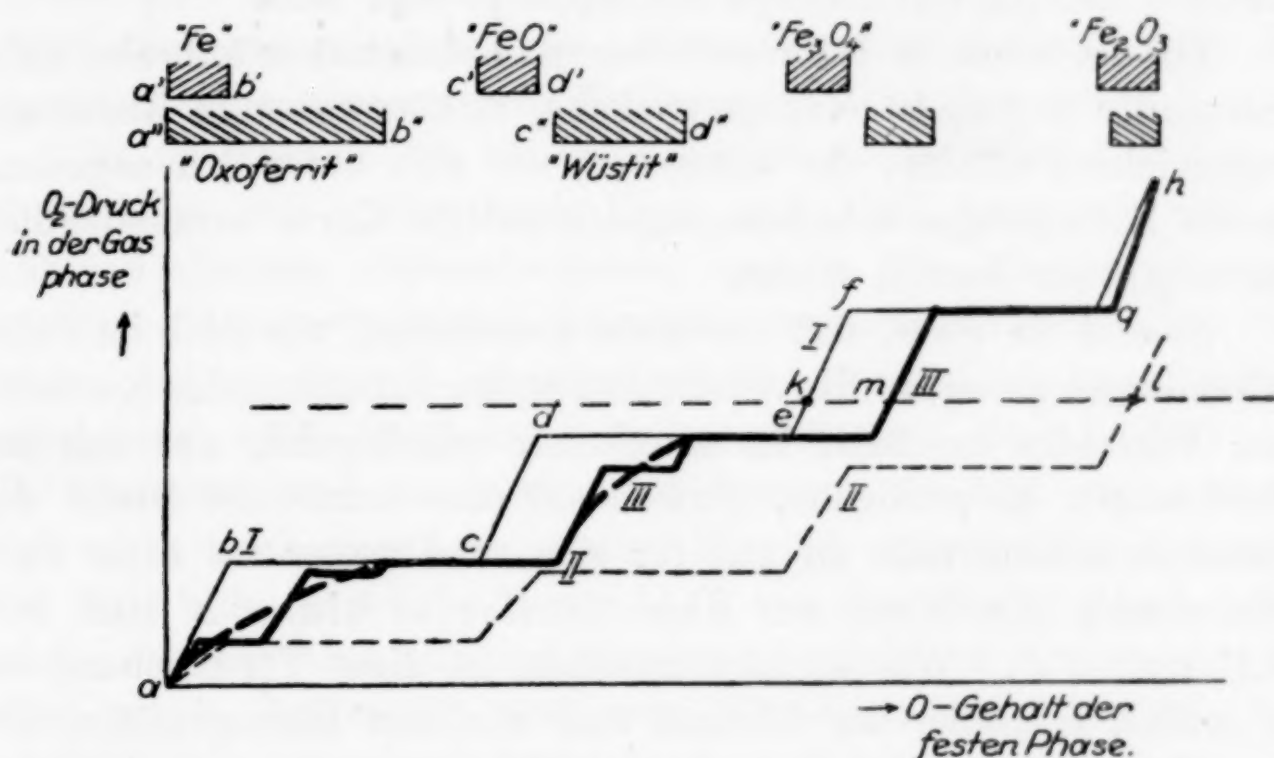


Fig. 2.

Es steht indessen zu erwarten, daß bei der experimentellen Ausführung nur ein gewisser Teil der Substanz in dieser Weise verunreinigt wird, nämlich der mit dem Reaktionsgefäß in unmittelbarer Berührung stehende. Wir wollen der Anschaulichkeit halber annehmen, daß etwa ein Viertel der benutzten Fe_2O_3 -Menge in obiger Weise von dem Gefäßmaterial verunreinigt ist. Der Einfachheit wegen wird weiter angenommen, daß der Betrag dieser Verunreinigung während des Versuches unverändert bleibt.

Es sei nun angenommen, daß ein gegebener Gleichgewichtsdruck sich eingestellt hat, entsprechend der langen gestrichelten Horizontale in Fig. 2. Der Kurvenzug I ergibt dann, daß der O-Gehalt der in Gleichgewicht sich befindenden festen, unverunreinigten

Phase durch den Schnittpunkt k dargestellt wird. Andererseits ergibt der Kurvenzug II, daß der entsprechende O-Gehalt des verunreinigten Teiles durch den Schnittpunkt l bestimmt wird. Der gemachten Annahme nach wird somit der mittlere O-Gehalt der festen, teilweise verunreinigten Phase durch einen zwischen k und l liegenden Punkt m ausgedrückt (wobei der Annahme nach die Strecke km ein Viertel ist von kl).

Durch ähnliche Konstruktion für eine genügende Anzahl von Punkten wird der dick ausgezogene, geradlinige Kurvenzug III erhalten. Charakteristisch für diesen — von dem in II angenommenen, herabgesetzten O-Druck offenbar stark abhängigen — Kurvenzug III ist nun zunächst, daß die Anzahl der Knickpunkte gleich der Summe der in I und II vorhandenen Knickpunkte sein muß.

Da die somit in III resultierenden Knickpunkte teilweise nahe aneinander liegen, ist eine gestrichelte, dick ausgezogene Kurve mit eingezeichnet worden, um anzugeben, wie eine unter den angenommenen Bedingungen erhaltene, experimentelle Kurve voraussichtlich wiedergegeben werden müßte.

Sowohl im Falle, daß durchaus geradlinige, wie auch im Falle, daß teilweise gebogene Kurvenstrecken in der resultierenden Kurve III zum Vorschein kommen, ist es offenbar naheliegend, aus den Beobachtungen zu schließen, einmal auf eine erhebliche Breite der Homogenitätsintervalle an und für sich, und weiter auf eine Verschiebung derselben zur Sauerstoffseite hin ($a''b''$ statt $a'b'$, $c''d''$ statt $c'd'$). Wie leicht einzusehen, ist diese Verschiebung um so größer, je größer der Abstand zum nächsten Homogenitätsgebiet ist. Demnach ist eine besonders große Verschiebung zu erwarten für das Homogenitätsgebiet von Fe, so daß es sich dem FeO stark nähert, da ja der horizontale Abstand beider Homogenitätsgebiete in diesem Falle besonders groß ist (Fig. 1). Auch für FeO ist indessen eine erhebliche Verschiebung des Homogenitätsgebietes möglich.¹⁾

3. Anwendung auf verschiedene Fremdsubstanzen.

Die Möglichkeit solcher erheblichen Ausdehnungen bzw. Verschiebungen der Homogenitätsgebiete scheinen bei den früheren

¹⁾ Es sei bemerkt, daß nach den gemachten Voraussetzungen die Lage des resultierenden Kurvenzuges III unabhängig ist von der gewählten Arbeitsweise (Reduktion oder Oxydation): eine Verschiebung ihrer Lage wird nur dann erhalten, wenn eine sukzessive Änderung der Menge der Verunreinigung stattfindet.

Arbeiten [A. MATSUBARA¹⁾, E. D. EASTMAN und R. M. EVANS²⁾] übersehen worden zu sein. Dagegen haben R. SCHENCK und T. DINGMANN³⁾ in ihrer sehr eingehenden und umfassenden Arbeit beobachtet und ausdrücklich hervorgehoben, daß Reaktionsgefäße aus Magnesia bei den Versuchen unverwendbar sind, da das von den Proben aufgenommene MgO die Resultate stark beeinträchtigt. Festgestellt wurde weiter, daß SiO₂ — welches ziemlich schnell aus Gefäßen von Aloscamasse aufgenommen wird — die Verwendung dieser Masse ohne besondere Vorsichtsmaßnahmen bei hoher Temperatur ausschließt.

Um die fragliche Fehlerquelle zu vermeiden, bedienten sich SCHENCK und DINGMANN des Kunstgriffes, das Aloscagefäß mit Aluminiumnitratlösung zu durchtränken. Nach Glühen wurde auf diese Weise ein Gefäß erhalten, wo ausschließlich Al₂O₃ als mögliche Verunreinigung gelten konnte. Diese Verfasser meinten nun, daß dasselbe keine nennenswerte Fehlerquelle darstellen würde.

Es ist indessen die Frage, inwieweit dies wirklich der Fall ist. Tatsächlich sind ja die Oxyde Fe₂O₃ und Al₂O₃ isomorph, mit annähernd gleichen Gitterabständen, was ja die Möglichkeit einer leichten Bildung von festen Lösungen herbeiführen muß. Die Tatsache, daß solche weit schneller gebildet werden, als man es von vornherein wohl annehmen würde, geht aus einer Arbeit von H. FORESTIER und G. CHAUDRON⁴⁾ hervor. Gezeigt wurde darin, daß schon nach einer nur wenige Minuten andauernden Erhitzung auf 700° eine erhebliche Menge Al₂O₃ von dem Fe₂O₃ aufgenommen wird. Bei der ebenfalls verhältnismäßig niedrigen Temperatur von 900° wurde festgestellt, daß eine Glühdauer von 2 Stunden hinreichend war, um einen Sättigungszustand herbeizuführen, bei dem 12% Al₂O₃ von Fe₂O₃ in fester Lösung aufgenommen war.

Wenn nun auch bei den Versuchen von SCHENCK und DINGMANN die Berührung der beiden Substanzen eine weniger innige war als bei den Versuchen von FORESTIER und CHAUDRON, ist es doch offenbar, daß das außerordentlich langdauernde Glühen derselben Menge Fe₂O₃ die Möglichkeit einer partiellen Sättigung herbeigeführt haben muß. Bei der Glühtemperatur von 600° wird z. B. eine Gesamtdauer der Glühzeit von etwa 1/2 Jahr angegeben. Es erhellt hieraus,

¹⁾ A. MATSUBARA, *Trans. Amer. Inst. Min. and Met. Eng.* 67 (1922), 3; *Z. anorg. u. allg. Chem.* 124 (1922), 39.

²⁾ E. D. EASTMAN u. R. M. EVANS, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 46 (1924), 888.

³⁾ R. SCHENCK und T. DINGMANN, l. c.

⁴⁾ H. FORESTIER und G. CHAUDRON, *Compt. rend.* 180 (1925), 1264.

daß die Glühzeit offenbar als mehr als genügend anzunehmen ist für die Sättigung der Eisenoxyde mit Al_2O_3 .¹⁾

Es erhellt aus dem Angeführten, daß die experimentellen Resultate von MATSUBARA²⁾, welche scheinbar eine Löslichkeit von 6—7% Sauerstoff im festen Fe zeigten, wenigstens teilweise von der Benutzung von MgO als Gefäßmaterial abhängig sein dürften.

Bei den Bestimmungen von SCHENCK und DINGMANN betrug die scheinbare Ausdehnung des Homogenitätsgebietes der Fe-Phase ja 2,8% O, was also eine erhebliche Beschränkung dieser Fehlerquelle darstellen dürfte.

Die obige Erklärung der großen Ausdehnung der Homogenitätsgebiete gegen höhere O-Gehalte wird auch dadurch bestätigt, daß man bei mehreren Gelegenheiten, wie z. B. bei den Bestimmungen von MATSUBARA²⁾, in der Nähe von Fe Knickpunkte gefunden hat, welche den auf der Kurvenstrecke III vorhandenen Knickpunkten wohl entsprechen können.³⁾

Gegen diese Erklärung könnte angeführt werden, daß nach der Erfahrung von SCHENCK und DINGMANN⁴⁾ die Al_2O_3 -Schicht vom Eisenoxyd unverfärbt bleibt — wonach es nahe liegt anzunehmen, daß Al_2O_3 vom Eisenoxyd nicht aufgenommen worden ist.

Es muß aber folgendes berücksichtigt werden: wenn nach der Entfernung des Eisenoxydinhaltes aus einem Schiffchen eine unveränderte weiße Schicht von Al_2O_3 zum Vorschein kommt, beweist dies nur, daß diese Schicht genügend dick war; selbstverständlich reißt beim Entfernen des Eisenoxyds die poröse Al_2O_3 -Schicht gerade in den unteren, noch unveränderten Teilen; ihr jungfräuliches Aussehen beweist demnach keineswegs, daß Al_2O_3 vom Eisenoxyd nicht aufgenommen wurde.⁵⁾

¹⁾ Durch die Versuche von FORESTIER und CHAUDRON ist zwar die schnelle Sättigung mit Al_2O_3 nur für Fe_2O_3 bewiesen worden. Das Herabsetzen des O-Druckes durch Al_2O_3 ist aber ebenfalls für die übrigen Eisenoxyde zu vermuten, ganz besonders da ja bestimmte Verbindungen (mit niedrigerem O-Druck) gebildet werden können wie von $\text{FeO} + \text{Al}_2\text{O}_3$ die Eisenspinelle $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$.

²⁾ A. MATSUBARA, l. c. ³⁾ Ähnlich bei SCHENCK u. DINGMANN, l. c. Fig. 5.

⁴⁾ R. SCHENCK und T. DINGMANN, l. c.

⁵⁾ Gegen die obige Erklärung könnte noch angeführt werden, daß nach der Angabe von SCHENCK und DINGMANN kongruente (und demnach als korrekt anzunehmende) O-Druckkurven erhalten werden, wenn man zum Vergleich sich von Schiffchen aus Aloscamasse, bzw. aus metallischem Cu bedient (wenigstens bei niedrigen Temperaturen). Werden die fraglichen Bestimmungen aber graphisch dargestellt, so geht daraus hervor, daß auch bei der niedrigen Temperatur von 650° systematische Unterschiede sich vorfinden, aus welchen zu

4. Sind die früheren, niedrigen Löslichkeitswerte von O in Fe vom Gefäßmaterial vorgetäuscht?

Nach der brieflichen Mitteilung obiger Gesichtspunkte an Herrn Geh. Rat SCHENCK, hat er uns gefälligst zur Erklärung der vorhandenen Diskrepanz einen oben nicht berücksichtigten Gesichtspunkt aufgewiesen:

Die von verschiedenen Forschern festgestellte, geringe Löslichkeit des O im Fe wäre nicht dem reinen System Fe-O charakteristisch, sondern würde nur in der Anwesenheit von MgO bzw. SiO₂ (vom Gefäßmaterial herrührend) Gültigkeit haben. Zu diesem an sich metallurgisch interessanten Gesichtspunkt sei folgendes bemerkt:

A. Gesetzt, daß ein dieser Annahme nach mit etwa 3% O gesättigter Fe-Regulus in einem MgO-Gefäß geschmolzen vorhanden ist; dann ließe sich ja ganz gut annehmen, daß die Berührung mit MgO die fragliche Verminderung der Löslichkeit bis zum experimentell gewonnenen geringeren Wert (von 0,21% O) herbeiführen könnte. Nun war aber in den diesbezüglichen Versuchen von W. ROSENHAIN, F. S. TRITTON und D. HANSON¹⁾ der Fe-Regulus von einer dicken Schicht von FeO-Phase überschichtet. Es läßt sich nicht annehmen, daß dieselbe während der Dauer der Versuche mit MgO vollständig gesättigt wird (MgO-Gehalt wurde zu nur 3,0% festgestellt). Da demgemäß eine beträchtliche Menge freies FeO an der oberen Fläche des Regulus zugänglich ist, muß erwartet werden, daß eine beträchtliche Sauerstoffmenge dem Regulus von dieser Schicht aus zugeführt wird, was wohl den verschiedenen Versuchsbedingungen gemäß zu stark variierenden Löslichkeitswerten führen würde, während doch immer ein sehr konstanter Wert gefunden wurde — auch von anderen Forschern.

B. Für die Löslichkeit von O im festen Eisen muß folgendes berücksichtigt werden: Die Erfahrung zeigt²⁾, daß im anfänglich

schließen ist, daß hier Cu-Gefäße entschieden vorzuziehen sind. Besonders bei höheren Temperaturen dürfte doch Cu anfechtbar sein, wie dies für Pt als Gefäßmaterial nach den Untersuchungen von R. B. SOSMAN und J. C. HOSTETTER [*Wash. Acad. Sci.* 5 (1915), 293] hervorgeht; tatsächlich wurde dabei gezeigt, daß Pt mit dem Eisenoxyde sehr merkbar reagiert; auch aus den Bestimmungen von E. D. EASTMAN und R. M. EVANS [*Journ. Amer. Chem. Soc.* 46 (1924), 888] geht hervor, daß Pt als Gefäßmaterial vollständig unbrauchbar ist.

¹⁾ W. ROSENHAIN, F. S. TRITTON und D. HANSON, *Journ. Iron a. Steel Inst.* 2 (1924), 85.

²⁾ Vgl. W. ROSENHAIN, F. S. TRITTON und D. HANSON, l. c.

geschmolzenen Elektrolyteisen nach Abkühlung eine freie Oxydphase mikroskopisch feststellbar ist, sobald der Sauerstoffgehalt den Wert von etwa 0,05% O überschreitet. Wenn nun diese geringe Löslichkeit im festen Eisen erklärt werden soll als das Resultat der Anwesenheit eines fremden Oxydes wie MgO, wäre es durchaus nötig, daß die Oxydteilchen mit MgO gesättigt wären (so daß tatsächlich nicht reines FeO, sondern mit MgO stark verunreinigtes FeO sich vorfindet).

Wenn dem so ist, müßte bei der Reduktion der Oxydphase mittels H_2 ein weniger leicht reduzierbarer Rest übrig bleiben.

Eingehende Versuche, besonders von J. H. WHITELEY¹⁾ haben nun ergeben, daß die FeO-Phase bei der Reduktion mit H_2 restlos verschwindet und demgemäß als reine FeO-Phase anzusprechen ist.

Aus diesen Gründen läßt sich nach unserer Meinung schließen, daß die wahre Löslichkeit von O in Fe im reinen binären System Fe-O tatsächlich so gering ist, wie man es bisher angenommen hat.

Zusammenfassung.

1. Dem von den Verfassern früher nach im Schrifttum vorhandenen Angaben aufgestellten Diagramm des Systems Fe-O widersprechen gewisse Resultate bezüglich der Lage des Homogenitätsgebietes des metallischen, O-haltigen Fe bzw. des Eisenoxyduls FeO, die neuerdings von SCHENCK und DINGMANN erhalten wurden (Oxoferrit, mit 2,8% O, bzw. Wüstit, die Zusammensetzung FeO nicht enthaltend).

2. Es wird dargetan, daß diese gänzlich abweichenden Resultate wahrscheinlich zurückzuführen sind auf den Einfluß einer gewissen Menge Al_2O_3 in fester Lösung, aufgenommen von dem Eisenoxyd Fe_2O_3 aus dem benutzten Reaktionsgefäß.

3. Es wird hervorgehoben, daß die wahre Löslichkeit von O in Eisen im reinen System Fe-O tatsächlich so gering sein muß, wie man es bisher angenommen hat, und daß es demnach kaum möglich ist, diese geringe Löslichkeit als durch Fremdsubstanzen (wie MgO) vorgetäuscht anzunehmen, — wie sonst zur Erklärung der fraglichen Diskrepanz konnte angenommen werden.

¹⁾ J. H. WHITELEY, *Journ. Iron and Steel Inst.* 2 (1920), 143.

Stockholm, Metallografiska institutet, Januar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 20. Januar 1928.

Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen VI.

Von RUDOLF SCHENCK und TH. DINGMANN.

Mit 5 Figuren im Text.

7. Zur Frage der Löslichkeit des Sauerstoffs im Eisen.

(Bemerkungen zu den Ausführungen der Herren C. BENEDICKS und H. LÖFQUIST.)

Zwischen den Herren C. BENEDICKS und LÖFQUIST einerseits und uns hat ein Schriftwechsel über die Frage der Löslichkeit des Sauerstoffs im Eisen stattgefunden; er war dadurch veranlaßt, daß die beiden schwedischen Herren, welche sich der Mühe unterzogen haben, die Literatur auf alle Angaben, welche einen Schluß auf die Aufnahmefähigkeit des Eisens für Sauerstoff gestatten, zu sichten und für die Aufstellung eines Eisen-Sauerstoff-Zustandsdiagramms¹⁾, welches von 400 bis 1800° reicht, zu werten, zu einem ganz anderen Bilde gelangen als die Forscher, welche sich der Methode des isothermen Abbaues von Eisenoxyden durch reduzierende Gase, Wasserstoff, wie Herr E. D. EASTMAN²⁾, oder Kohlenoxyd, wie Herr MATSUBARA³⁾ und in noch größerem Umfange und unter Verwertung von Erfahrungen über Einflüsse von Gefäßmaterial wir selbst⁴⁾ mit unseren Mitarbeitern bedient haben. Der Unterschied in den Diagrammen⁵⁾, welcher sich aus der letzten Gruppe von Untersuchungen ergibt, und dem BENEDICKS-LÖFQUIST'schen besteht darin, daß bei den aus den Abbauversuchen abgeleiteten das Aufnahmevermögen der metallischen Phase für Sauerstoff von der Größenordnung bis 2,8% ist, während es sich bei den im wesentlichen aus Schmelzversuchen folgenden zu nur ungefähr 0,05% ergibt.

Wir sind uns darin einig, daß dieser Widerspruch der Aufklärung bedarf, denn ohne Zweifel handelt es sich hier um eine

¹⁾ C. BENEDICKS und H. LÖFQUIST, *Z. Ver. deutscher Ing.* 71 (1927), 1576.

²⁾ E. D. EASTMAN, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 46 (1924), 892.

³⁾ MATSUBARA, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 124 (1922), 42.

⁴⁾ R. SCHENCK, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 166 (1927), 113.

⁵⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* 166 (1927), 144.

Grundfrage der Metallurgie des Eisens. Die schwedischen Herren und wir sind aber nicht der gleichen Meinung über die Ursachen der Verschiedenheit der nach den verschiedenen Methoden erhaltenen Versuchsergebnisse, welche wir in der entgegengesetzten Richtung suchen. Die Herren BENEDICKS und LÖFQUIST weisen auf die von mir und TH. DINGMANN gemachten Erfahrungen über den Einfluß des Gefäßmaterials auf die Gestalt der Abbaukurven und die Lage der Gleichgewichtshorizontalen hin, der bei Magnesiumoxyd und bei dem Silicat der Aloskaschiffchen bei 1100° ohne weiteres in die Augen springt. Es zeigt sich dort der Knick, bei welchem die dem Gleichgewichte zwischen Wüstit (Mischkristalle von Fe_3O_4 und FeO) und der sauerstoffhaltigen Metallphase entsprechende Horizontale abbricht, nach der Seite eines höheren Sauerstoffgehaltes, nach einem früheren Punkte des Abbaus verschoben, als bei der Verwendung von Aloska- und Kupferschiffchen bzw. bei den höchsten unserer Temperaturen (1000 und 1100°) von mit Aluminiumoxyd imprägnierter und überzogener Aloskamasse.

Schon die Wahl und die Vergleichung verschiedener Gerätematerialien und die besondere Vorbehandlung der Aloskamasse für Versuche bei hohen Temperaturen beweisen, daß wir uns bei unseren Versuchen der Fehlerquellen, welche die Unterlagen der Oxydpräparate bedingen können, durchaus bewußt und um ihre Ausschaltung bemüht gewesen sind. Bei früheren Untersuchungen¹⁾ über das System Pb-S-O hatte sich als besonders widerstandsfähig das Aluminiumoxyd bewährt und aus diesem Grunde haben wir auch die Aloskaschiffchen mit diesem Stoffe nachbehandelt und ihn bei hoher Temperatur eingebrannt. Wir haben nämlich schon früh bemerkt, daß der Erfolg von Gleichgewichtsmessungen bei hohen Temperaturen wesentlich von der Wahl des Gerätematerials abhängt. Die Aloskamasse ist ein Aluminiumsilicat mit ungefähr 30% Siliciumdioxid, sie besteht im wesentlichen aus sogenanntem Mullit von der Zusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, der, ebenso wie das hochgebrannte Aluminiumoxyd, selbst als eine der chemisch widerstandsfähigsten keramischen Massen angesehen wird.

Die Herren BENEDICKS und LÖFQUIST wollen nun das Aluminiumoxyd, das mit Fe_2O_3 Mischkristalle und mit FeO einen Spinell von der Zusammensetzung $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bilden kann, für die von uns beobachtete Lage des Knickpunktes bei relativ hohen

¹⁾ SCHENCK und ALBERS, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 105 (1919), 415; SCHENCK und BORKENSTEIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 142 (1925), 144.

Sauerstoffgehalten des reduzierten Oxydeinsatzes verantwortlich machen. Sie sagen gewissermaßen, daß die Abknickung zwar später als bei Anwesenheit von Magnesiumoxyd und Silicaten, aber doch noch zu früh eintritt, weil der mit dem Aluminiumoxyd im Kontakt befindliche Teil der Beschickung während der langen Glühzeit mit diesem reagiere und zur Bildung schwieriger umsetzbarer Phasen Veranlassung gebe; diese besitzen niedrigere Sauerstofftensionen als Wüstit bzw. FeO und daher erforderten sie einen höheren Kohlenoxydprozentsatz der reagierenden Atmosphäre und könnten erst in Reaktion treten, wenn die Hauptmenge, der zuschlagfreie Teil der Oxydbeschickung völlig zur Metallphase abgebaut ist.

Da auch bei Kupferschiffchen, die jedenfalls mit den Oxyden nicht reagieren, die charakteristischen Knickpunkte bei ähnlich großen Sauerstoffgehalten des Rückstandes wie bei Aloskaschiffchen zu beobachten sind, so ist die Richtigkeit der BENEDICKS'schen Vermutung unwahrscheinlich, selbst wenn nicht noch später zu behandelnde Tatsachen existierten, welche für eine recht ansehnliche Sauerstoffaufnahme des Eisens sprechen.

Deshalb sind wir der Meinung, daß die geringen Sauerstoffgehalte der erschmolzenen Proben dadurch zu erklären sind, daß ihnen durch das Tiegelmaterial unter den oberhalb der Schmelztemperaturen der Einsätze bestehenden sehr günstigen Reaktionsverhältnissen und großen Reaktionsgeschwindigkeiten das gelöste Oxyd entzogen ist; durch Kieselsäure wird es verschlackt, durch Magnesiumoxyd ausgezogen und in feste Lösung überführt. Im allgemeinen ist ja eine solche Beeinflussung eher bei hohen als bei tieferen Temperaturen zu erwarten und daher die Wahrscheinlichkeit für die Richtigkeit unserer Auffassung größer als für die der BENEDICKS'schen.

Zunächst steht Auffassung gegen Auffassung. In solchen Fällen hat man das mit allen Vorsichtsmaßregeln angestellte Experiment entscheiden zu lassen, deshalb haben wir mit einer Erörterung der Frage zurückgehalten, bis wenigstens einige orientierende Versuchsergebnisse vorlagen. Man darf ruhig annehmen, daß die Entscheidung durch die mit Kupferschiffchen durchgeführten Meßreihen, welche den Knick praktisch an der gleichen Stelle zeigen, wie die in den Aloskaschiffchen durchgeführten, bereits gefallen ist; bei den letzteren ist übrigens niemals bis 950° irgendeine Einwirkung der Beschickung auf die Unterlage, die sich namentlich bei 1100° in

der Form von dunkelgrünen Flecken bemerkbar macht, zu erkennen; offenbar bilden sich im letzteren Falle schon flüssige Silicatschlacken. Bei dem Mullit fällt der BENEDICKS'sche Einwand, daß sich Mischkristalle $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ bilden könnten, überhaupt weg.

Gegen die Verwendung der Kupferschiffchen könnte man einen Einwand machen, nämlich den, daß Eisen und Kupfer im Kontakt Mischkristalle miteinander bilden können, was theoretisch ebenfalls nicht ohne Einfluß auf die Sauerstofflöslichkeit und also auch auf die Knickpunkte und die Gleichgewichtshorizontalen bleiben kann. Namentlich, wenn sich die Berührung der beiden Metalle bei hohen Temperaturen auf lange Zeiträume erstreckt.

Da uns daran liegt, die grundsätzlich wichtige Frage experimentell einwandfrei und nach jeder Richtung zur Entscheidung zu bringen, haben wir besondere Versuchsreihen angesetzt, bei denen weder ein Einfluß des Gerätematerials auf die Oxyde des Eisens noch auf die Metallphase eintreten kann, bei denen weiter die Versuchszeit wesentlich abgekürzt ist und endlich der Knickpunkt von der Seite steigender Sauerstoffgehalte her erreicht wird, so daß man auch die Gestalt des ansteigenden Zweiges zwischen 0 und 2% Sauerstoff in seinem ganzen Verlaufe überblicken kann.

Wenn wir auch nach unseren Erfahrungen die Beeinflussung der Knickpunkte, aus denen wir auf die Löslichkeit von Eisenoxiden in der Metallphase schließen, durch das Aluminiumoxyd unter unseren Versuchsverhältnissen für nicht gerechtfertigt halten, so wäre es doch verkehrt, die Möglichkeit von Fehlerquellen unter allen Umständen ablehnen zu wollen. Es ist vielmehr dringend notwendig, nach ihnen Umschau zu halten und ihren möglichen Einfluß eingehend zu erörtern. Wir wollen das tun nicht nur für die in Abhandlung III eingehend besprochenen Abbauverfahren, sondern auch für ihre Umkehrung, die Aufbauversuche, über welche wir in dieser Abhandlung zur ersten Orientierung kurz berichten.

Durch das langandauernde Erhitzen der abzubauenen Oxyde unter einer reduzierenden Atmosphäre wird Metall gebildet, ein Eisenschwamm, der nach Abschluß des Versuches fest zusammenhängend als Ganzes aus dem Schiffchen herausgehoben werden kann. Die metallische Masse ist gesintert und man könnte annehmen, daß der in ihr zurückgebliebene Sauerstoffgehalt dadurch bedingt ist, daß das Metall kleine Oxydpartikelchen einhüllt und gegen die Einwirkung der reduzierenden Gase schützt. Man kann

diese Fehlerquelle weitgehend vermeiden, wenn man das zu reduzierende Oxyd in möglichst dünner Schicht in dem Schiffchen ausbreitet. Das war bei unseren Abbauprobungen in Abhandlung III, wo die eingewogenen Oxydmengen zwischen 0,3 und 1,1 g schwankten, der Fall. Würden wir dieser Fehlerquelle einen wesentlichen Einfluß auf unsere Versuchsergebnisse, insbesondere auf den Abschlußpunkt der zweiten langen Horizontale (vgl. III, S. 134) zuerkennen, so wäre andererseits auf den gar nicht zu verstehenden Umstand hinzuweisen, daß besagte Abknickpunkte nicht von der Größe der Einwage und der Schütthöhe abhängig sind. Alle Versuchsergebnisse zeigen einen Sauerstoffgehalt von der gleichen Größenordnung, während man doch annehmen sollte, daß die möglichst dünne Ausbreitung bei kleinen Einwagen eine weitergehende Verschiebung des Knickpunktes nach der Seite kleinerer Sauerstoffgehalte bewirken sollte. Wir betonen ausdrücklich, daß das nicht der Fall ist.

Für einen Augenblick wollen wir aber die Hypothese von der Einhüllung der Oxydpartikel — trotzdem wir sie für falsch halten — als beachtlich annehmen. Dann würden die von uns gefundenen Werte als experimentell erreichbare Reduktionsgrenzwerte anzusehen sein und auch als obere Grenzwerte für die Sauerstofflöslichkeit in der Metallphase. Wir wollen nun sehen, ob wir nicht auch eine untere Grenze finden können.

Zu diesem Zwecke haben wir die Fehlermöglichkeiten bei den Aufbauversuchen, bei denen wir von absolut sauerstofffreien Eisenpräparaten ausgehen und Kohlendioxyd auf sie einwirken lassen, ebenso eingehend zu untersuchen. Mit dem gleichen Rechte, mit dem wir einen Einschluß von Oxydteilchen, welche an der Reduktion nicht teilnehmen, für möglich halten, müssen wir bei den umgekehrt laufenden Reaktionen auch Metallteilchen, welche sich der Umsetzung entziehen, gelten lassen. Bei der Bildung fester Lösungen, wie wir sie im Oxoferrit annehmen, wird der Vorgang im allgemeinen der sein, daß zuerst an der Oberfläche der Metallteilchen eine Haut höherkonzentrierter Lösung entsteht, deren Konzentration sich allmählich mit der der unteren Schichten durch Diffusion ausgleicht. Bei unvollständiger Diffusion wird man stets zu hohe CO_2 -Konzentrationen der Gleichgewichtseinstellungen und eine zu frühe Erreichung der langen Horizontalen bzw. der Knickpunkte zu erwarten haben. Die Sauerstofflöslichkeiten erscheinen alsdann zu klein.

Im gleichen Sinne wirkt auch ein kleiner Sauerstoffgehalt der

Eisenphase, falls sie nicht einer besonders peinlichen Reduktion unterworfen worden war. Die Aufbauversuche liefern also die untere Grenze für die Werte der Sauerstoffkonzentration des Oxoferri-*ts*. Es kommt nun darauf an, durch eine wohlüberlegte, subtile Versuchsführung sich dem wirklichen Werte so weit als möglich zu nähern. Durch Gewaltversuche wird man die Fehler vergrößern; bei dem Aufbauverfahren insbesondere wird man etwa durch eine zu schnelle Einwirkung hochkonzentrierten Kohlendioxyds leicht zu außerordentlich kleinen Sauerstoffkonzentrationen des Oxoferri-*ts*, welche den wirklichen in keiner Weise entsprechen, geführt werden können. Wir machen ausdrücklich auf diese Gefahren ungeeignet angestellter Versuche aufmerksam. Sind fehlerhafte Ergebnisse erst einmal in die Literatur übergegangen, ist es erfahrungsgemäß schwer, die Fachwelt von ihrer Unrichtigkeit zu überzeugen.

Oxydierender Aufbau.

Wir wollen deshalb von vornherein versuchen, alle Fehlerquellen zu vermeiden. Es geschieht das

1. durch Verwendung von Gerätematerial, welches weder mit Eisenmetall noch mit dem Oxydationsprodukt Mischkristalle oder chemische Verbindungen liefert. Nach einer brieflichen Mitteilung von Herrn Prof. KÖRBER in Düsseldorf genügt diesen Anforderungen das Silber. Deshalb haben wir Silberschiffchen zur Aufnahme des Eisens verwendet, daneben bei den Versuchstemperaturen von 700 und 800° zum Vergleich auch Aloskaschiffchen, welche übrigens ganz analoge Resultate lieferten, d. h. in keiner Weise auf den Schiffcheninhalt einwirkten.

2. durch peinlichste Reduktion des Eisens, welches zu den Aufbauversuchen dienen soll, im Wasserstoffstrome. In einem Porzellanrohre, das in einem mit Gas oder Elektrizität beheizten Ofen ruhte, wurde das mit einer abgewogenen Menge Eisenoxyds beschickte Silber- oder Aloskaschiffchen unter Überleiten von trockenem, reinem, elektrolytisch entwickeltem Wasserstoff auf etwa 700° erhitzt und reduziert. Der aus dem Elektrolyseur (Elektrolyt Kalilauge, Nickelelektroden) entwickelte Wasserstoff passierte zunächst ein mit einer reduzierten Kupferspirale beschicktes Rohr, ein als Blasenähler mit konzentrierter Kalilauge beschicktes U-förmiges Absorptionsröhrchen, in dem die Hauptmenge des an dem Kupfer gebildeten Wassers zurückblieb, ein Rohr mit festen

Kalistückchen zum Vortrocknen und schließlich ein mit Phosphor-pentoxyd beschicktes Trockenrohr. Die Reduktionsdauer währte 30 bis 36 Stunden, dann kühlten wir das Präparat im Wasserstoffstrome ab und führten das Schiffchen schnell, ohne der Luft den Zutritt zu ermöglichen, bei ständiger Durchströmung mit Wasserstoff in das Rohr über, in dem die Aufbauversuche vorgenommen werden sollten. Dieses wurde durch Schliff an die Apparatur, mit deren Hilfe auch die Abbauversuche durchgeführt waren (vgl. Abhandlung III, S. 123) angeschlossen, evakuiert und angeheizt. Nach der Erreichung der Reaktionstemperatur wurde eine Nachreduktion eingeleitet, um eine etwa während der Überführung in die zweite Apparatur doch eingetretene Oxydation wieder rückgängig zu machen. Das Rohr wurde 12 mal mit reinem trockenem Wasserstoff beschickt, welcher bei den ersten Zugaben 3 Stunden mit dem Metall reagieren konnte. Dann wurde das Reaktionsgas abgepumpt und frischer Wasserstoff zugegeben. Die letzten Zugaben blieben jedesmal etwa 12 Stunden mit den Bodenkörpern in Berührung.

Unter diesen Bedingungen nimmt das Metall etwas Wasserstoff auf. Die Konzentration des gelösten Wasserstoffes ist nicht groß; trotzdem muß er vor den Versuchen bis auf die letzten Spuren entfernt werden, weil ein Rest dieses Gases später bei den Gleichgewichtseinstellungen mit Kohlendioxyd und den Gasanalysen zu Täuschungen Veranlassung geben könnte.

Beim Evakuieren ließ sich zunächst eine Wasserstoffabgabe feststellen. Das Gas wurde entfernt und die Präparate 36 Stunden im Vakuum unter Erhitzen stehen gelassen. Dann folgte ein fünfständiges Erhitzen im Hochvakuum mit Hilfe einer gut wirkenden Quecksilberdampfstrahlpumpe. Nach dieser Behandlung blieben die Präparate noch 4 bis 5 Stunden im Hochvakuum stehen. Sie zeigten dann keinerlei Abgabe von Gas mehr.

Dann erst begannen die Aufbauversuche, für welche im Durchschnitt etwas größere Bodenkörpermengen verwendet wurden als für die Abbauversuche. Als oxydierendes Gas verwendeten wir vorläufig reines trocknes Kohlendioxyd, aus Natriumbicarbonat im vorher evakuierten Gefäß entwickelt, welches wir aber unter stark vermindertem Druck, der zwischen 200 und 270 mm Quecksilberstärke schwankte, auf die Bodenkörper einwirken ließen. Jede Gasportion, welche genau nach den früher angegebenen Methoden gemessen worden war, blieb durchschnittlich 50 Stunden mit dem Metall in Berührung. Dann wurde es herausgepumpt und analysiert. Die

vollständige Gasanalyse zeigte die vollkommene Abwesenheit von fremden Gasen, insbesondere von Wasserstoff. Es konnten nur Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd festgestellt und gemessen werden.

Die Analyse gestattete die Sauerstoffabgabe der CO_2 -Beschickung an das Eisen zu messen, und gleichzeitig ergab sich der Abstand der Gleichgewichtseinstellung von der der Wüstit-Oxoferrit-horizontalen. Wir haben das Gas derselben Beschickung in mehreren Portionen abgepumpt und die einzelnen Entnahmen für sich untersucht. Dabei ergab sich in einigen Fällen, nicht in allen, daß die ersten etwas reicher an Kohlendioxyd waren als die letzten Anteile. Wir hatten absichtlich bei diesen orientierenden Versuchen, um etwa auftretende Cementation, welche sich durch ein Sinken des Gasdruckes bemerkbar gemacht haben würde, feststellen zu können, das Reaktionsgefäß mit dem Manometer in Verbindung gelassen und es war offenbar die Gasdiffusion noch nicht vollkommen ausgeglichen, die Reaktion noch nicht ganz beendet. Indessen lagen sämtliche CO_2 -Werte ziemlich weit unterhalb derer der Wüstit-Oxoferritgleichgewichte, die Reaktion hatte mitten in das Oxoferritfeld hineingeführt.

Bei der Temperatur 700° liegt die Wüstit-Oxoferritgrenze

	bei 39,9% CO_2	60,1% CO	
bei 800°	„ 34,8% CO_2	65,2% CO	(Versuchsfehler höchstens $\pm 0,2\%$).

Auch bei der dritten und vierten Gasaufgabe wurden diese Grenzwerte noch nicht erreicht.

Die bei den Abbauprobieren festgestellten Sauerstoffhöchstgehalte des Oxoferrits betrugen bei 700° 2,0%, bei 800° 2,6%.

Unsere orientierenden Versuche, über welche wir hier einstweilen berichten wollen, sind noch nicht bis zur Erreichung der Wüstitgrenze durchgeführt worden. Sie lassen aber viele wichtige Tatsachen erkennen und zeigen insbesondere, in welcher Richtung ihre Verfeinerung möglich ist, damit man sich dem wahren Wert der Sauerstofflöslichkeit weitgehend nähern kann.

Aus den Versuchsergebnissen, welche wir in der Tabelle zusammengestellt haben, läßt sich zunächst entnehmen, daß in Rohr I bei Versuch 2 und 4, in II bei 1 und 2, in III bei 2, in IV bei 3 die endgültige Ruhelage noch nicht erreicht war; die ersten aus den vorderen Teilen des Rohres entnommenen Gasproben zeigten etwas höhere Kohlendioxydkonzentrationen als die zweiten, welche

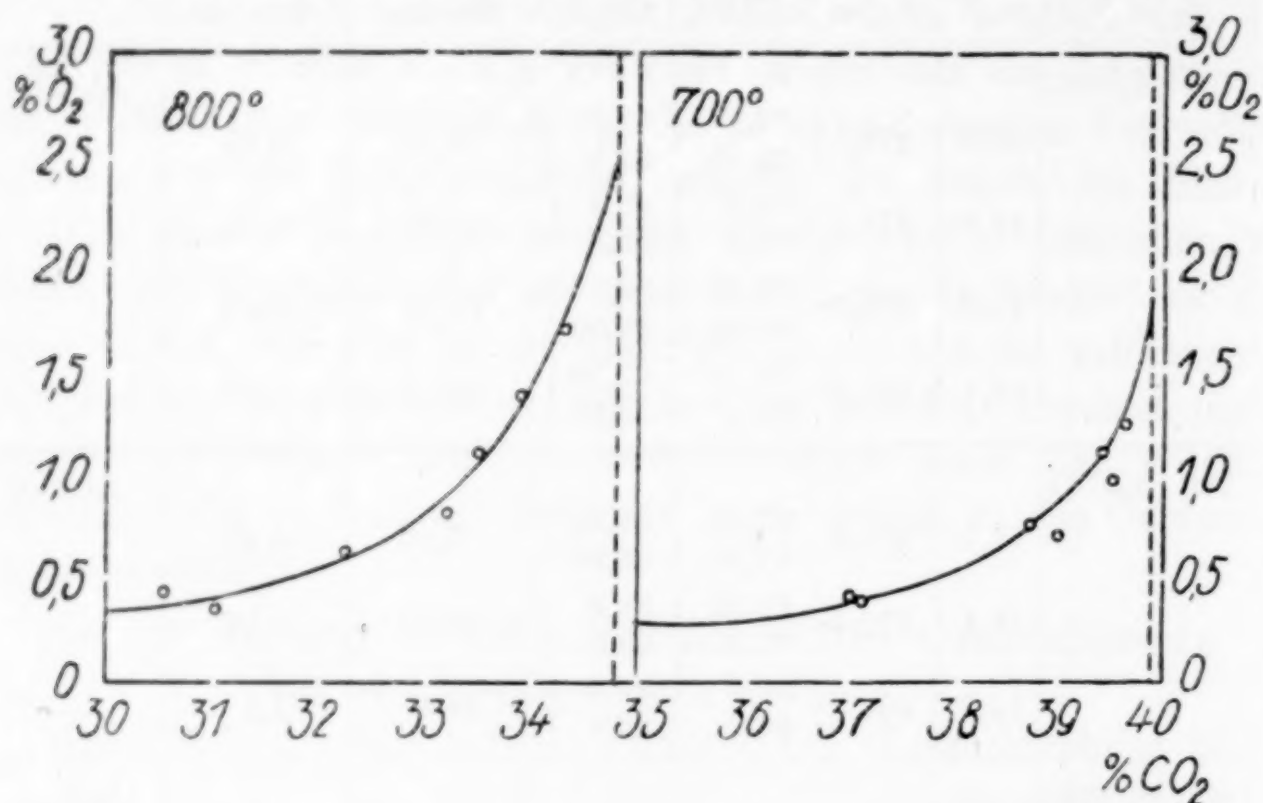
den direkt mit den Bodenkörpern in Berührung befindlichen Gasportionen entstammten. Die Versuche waren also etwas zu früh abgebrochen.

Trotzdem beweisen sie mit Sicherheit, daß die Sauerstoffaufnahme, welche bei unseren Versuchen noch gar nicht zum Ab-

Rohr	Temp. in Grad	Einwage Fe-Metall g	Gaszugabe		Endgasanalyse		O ₂ - Abgabe cm ³ Summe	O ₂ -Auf- nahme % im Boden- körper	Schiffchen
			cm ³	p mm	CO %	CO ₂ %			
I.	700	2,3667							Aloska
1 a			20,0	276,0	62,7	37,3	6,33	0,40	
1 b					62,95	37,5			
2 a			15,2	276,1	60,9	39,1	10,91	0,68	
2 b					61,7	38,3			
3 a			16,5	239,0	60,15	39,85	15,82	0,95	
3 b					60,50	39,50			
4 a			16,7	237,0	59,70	40,30	20,88	1,25	
4 b					60,40	39,60			
II.	700	1,8741							Aloska
1 a			16,7	233,6	63,40	37,60	5,26	0,42	
1 b					63,07	36,93			
2 a			15,4	222,9	61,10	38,9	10,02	0,77	
2 b					61,50	38,5			
3 a			14,3	200,4	60,4	39,6	14,4	1,1	
3 b					60,7	39,3			
III.	800	2,3092							Silber
1 a			15,0	228,9	68,8	31,2	5,4	0,35	
1 b					69,1	30,9			
2 a			12,6	188,2	67,25	32,75	9,7	0,60	
2 b					67,85	32,15			
3 a			39,6	565,0	62,09	33,91	22,3	1,36	
3 b					66,12	33,88			
IV.	800	2,1067							Aloska
1 a			17,1	236,8	69,3	30,7	5,9	0,42	
1 b					69,6	30,4			
2 a			17,2	236,4	66,8	33,2	11,68	0,77	
2 b					66,6	33,4			
3 a			14,4	198,4	65,8	34,2	16,47	1,10	
3 b					66,5	33,5			
4 a			25,5	337,4	65,5	34,5	24,92	1,66	
4 b					65,9	34,1			

schluß gelangt ist, weit über die Grenze hinausgeht, welche die Herren BENEDICKS und LÖFQUIST auf Grund der in der metallurgischen Literatur angegebenen, aus Schmelzversuchen abgeleiteten Daten annehmen. Nach ihnen soll ja das Aufnahmevermögen der Metallphase für Sauerstoff die Größenordnung von nur 0,05% haben.

Die Frage ist jetzt nur, ob sie die aus den Abbauprobungen folgende Größenordnung erreicht. Um darüber ein Urteil zu erhalten, war es notwendig, das Gesetz kennen zu lernen, dem die Abhängigkeit des Sauerstoffgehaltes der Bodenphase Oxoferrit von dem CO_2 -Gehalt der $\text{CO}-\text{CO}_2$ -Atmosphäre folgt. Das ist am besten graphisch zu ermöglichen. Figg. 1 und 2¹⁾ geben die Versuchsergebnisse schaubildlich wieder und lassen einen angenäherten Schluß auf die Kurvenform zu, welche die angegebene Beziehung darstellt.



Figg. 1 u. 2.

Aus den vier bei jeder Temperatur in zwei Rohren bestimmten Punkten kann man erkennen, daß bei jeder Neuaufgabe von Gas auf die Bodenkörper der Sauerstoffgehalt der letzteren und der Kohlendioxydgehalt der Endatmosphäre zunehmen, aber nicht einander proportional. Die Sauerstoffkonzentration des Oxoferrits steigt schneller an als die CO_2 -Konzentration des Gleichgewichtsgases und man kann den Bildern entnehmen, daß die hohen Sauerstoffkonzentrationen des Oxoferrits an der Wüstitgrenze, als Sättigungskonzentrationen, mit den Ergebnissen unserer Abbauprobungen gut vereinbar sind.

Wir haben also allen Grund, den Ergebnissen unserer Abbauprobungen ein größeres Vertrauen zu schenken als den Ergebnissen

¹⁾ Für die Festlegung der Kurven sind die *b*-Werte der Analysen gewählt worden, die Prozentgehalte der Gase, welche in direkter Berührung mit dem Metall gestanden haben.

der Schmelzversuche, auf denen die Herren BENEDICKS und LÖFQUIST ihr Eisen-Sauerstoffzustandsdiagramm aufgebaut haben.

Wir sehen unsere Versuche nur als orientierende an. Zur Erzielung schärferer Ergebnisse ist es notwendig, sie zu verfeinern, vor allen Dingen durch Verwendung nicht 100 % igen Kohlendioxydes als Oxydationsmittel, sondern einer Mischung von Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd, welche ungefähr der Gleichgewichtskonzentration an der Oxoferrit-Wüstitgrenze entspricht, etwa eines 40 % igen CO_2 -CO-Gemisches bei 700°, eines 35 % igen bei 800°. Die Oxydierbarkeit reinen Eisens durch ein solches Gas und die reichliche Sauerstoffaufnahme aus ihm wird besonders überzeugend wirken. Es ist erforderlich, die Isothermen nach Art derer in Figg. 1 und 2 auch für die anderen Temperaturen durchzumessen, für welche Abbaudiagramme aufgenommen worden sind, selbstverständlich mit zahlreicheren Punkten als bei unseren orientierenden Messungen. So kann man ein vollständiges Bild der Verteilung des Sauerstoffs in dem ganzen Oxoferritkörper des räumlichen Modelles für das Fe-C-O-System erhalten.

Ein weiteres Ziel ist das der Feststellung der Sauerstoff- und Carbidkonzentrationen im Oxoastenit. In das Feld dieser Mischkristalle gelangt man hinein, wenn man kleine Mengen der eben angegebenen CO_2 -Gemische auf größere Mengen vollständig reduzierten Eisens einwirken läßt. Die Entstehung der Oxoastenitphase macht sich, im Gegensatz zu der der Oxoferritphase durch Absorption von Gas und Druckverminderung bemerkbar.

Trotz der eben erhaltenen Ergebnisse soll aber auch der Einfluß des Aluminiumoxyds auf die Reduktion des Eisenoxyds eingehend und systematisch untersucht werden, wie wir das bereits in unserer Abhandlung III, S. 153 angekündigt haben. Es genügen da nicht ein paar Versuche im Aluminiumoxydschiffchen. Es werden vielmehr vollständige isotherme räumliche Abbaudiagramme des Systems Fe_2O_3 , Al_2O_3 mit wechselnden Mengen von Aluminiumoxyd, das sich in innigster Mischung mit dem Eisenoxyd befindet, aufgenommen werden. Naturgemäß braucht die Durchführung einer solchen Arbeit Zeit.

Eine endgültige, von Meinungen unbeeinflusste Anschauung über die maximale Aufnahmefähigkeit des Eisens für Sauerstoff wird erst nach Fertigstellung der endgültigen Versuche zu gewinnen sein; bis dahin scheint mir eine Weiterführung der Erörterung unfruchtbar.

Vergleichung der indirekt ermittelten Diagramme sauerstofffreier Cementation mit den experimentellen.

Nur auf eine positive Tatsache müssen wir hinweisen, welche allein durch eine verhältnismäßig große Löslichkeit von Sauerstoff in dem Metalle erklärbar ist. Die Gascementation durch Kohlenoxyd verläuft nämlich wesentlich anders als die durch Methan. Würde Kohlenoxyd nur Kohlenstoff an die Bodenkörper abgeben, müßten die charakteristischen Punkte für die Bildung von Carbid-Eisen-Mischkristallen, die eutektoiden Punkte *S* und *S'* bei den gleichen Temperaturen liegen wie bei dem Cementationsbilde unter einer Methan-Wasserstoffatmosphäre und wie bei dem Eisen-Kohlenstoffdiagramme selbst. Das ideale Cementierungsdiagramm unter einer CO-CO₂-Atmosphäre läßt sich aus den Gleichgewichtswerten der CH₄-H₂Cementation, wie ich in Abhandlung I, S. 184 gezeigt habe, berechnen.

Um völlig vergleichbare Daten zu erhalten, haben wir die Berechnung wiederholt, indem wir für die Gleichgewichtskonstanten der Umsetzung



die nach kritischer Sichtung des gesamten Beobachtungsmaterials von K. JELLINEK und A. DIETHELM¹⁾ zusammengestellten Zahlenwerte benutzt haben.

Wir haben dann die aus ihnen und unseren Beobachtungen über die Gleichgewichte



errechneten Werte für das System



bei Atmosphärendruck graphisch zusammengestellt (vgl. Fig. 3) und für diese Zeichnung denselben Maßstab verwendet wie für die der direkt beobachteten Gleichgewichte in der CO-CO₂-Atmosphäre über Eisen und seinem Carbid. Letztere Zeichnung hatten wir bereits in unserer Abhandlung V, S. 316 wiedergegeben (vgl. Fig. 4).

Es ist lehrreich, die beiden Bilder, Fig. 3 und Fig. 4, am besten durch Übereinanderlegen miteinander zu vergleichen. Bringt man die in beide Bilder eingetragenen Isobaren des Systems



zur Deckung, so kann man sofort feststellen, in welchen Teilen sie

¹⁾ K. JELLINEK und A. DIETHELM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 124 (1922), 225.

übereinstimmen und in welchen starke Abweichungen vorhanden sind. Daraus kann man wichtige Tatsachen ableiten.

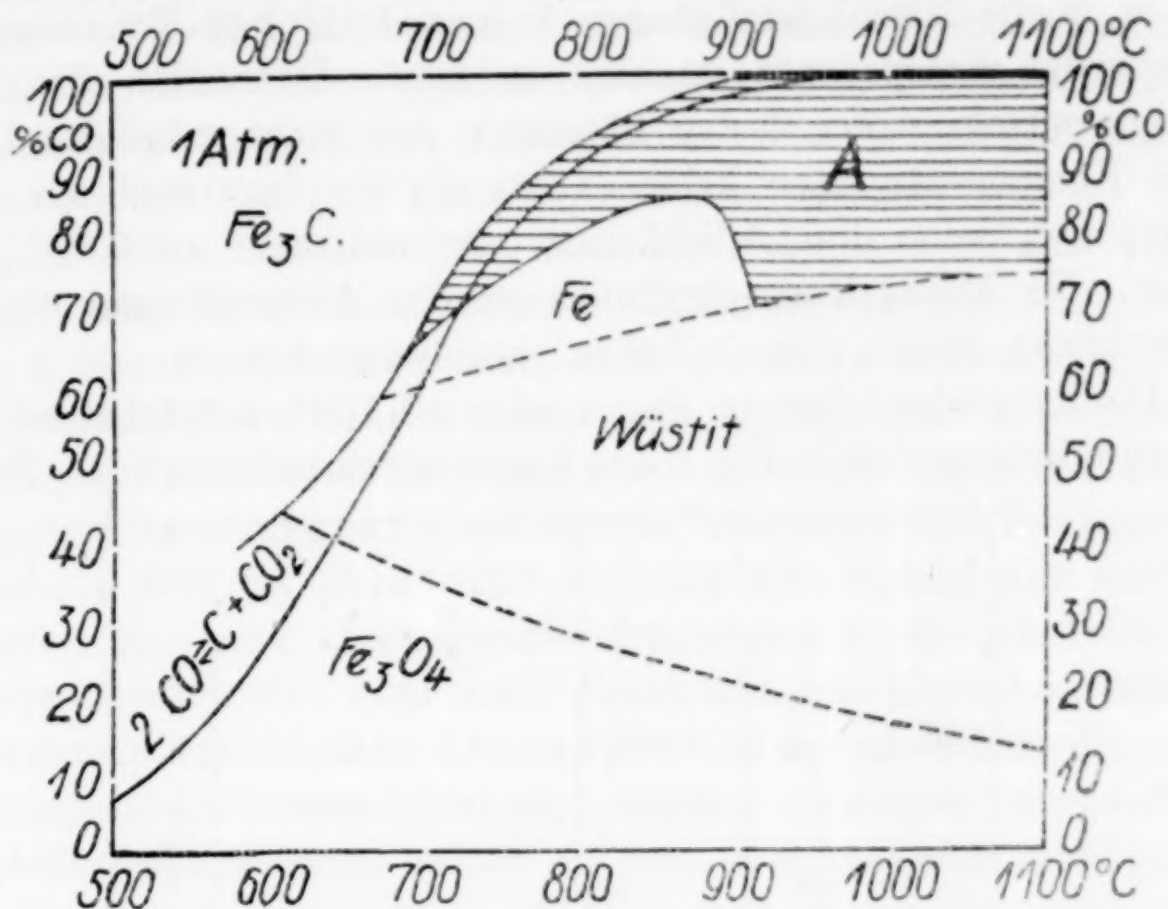


Fig. 3.

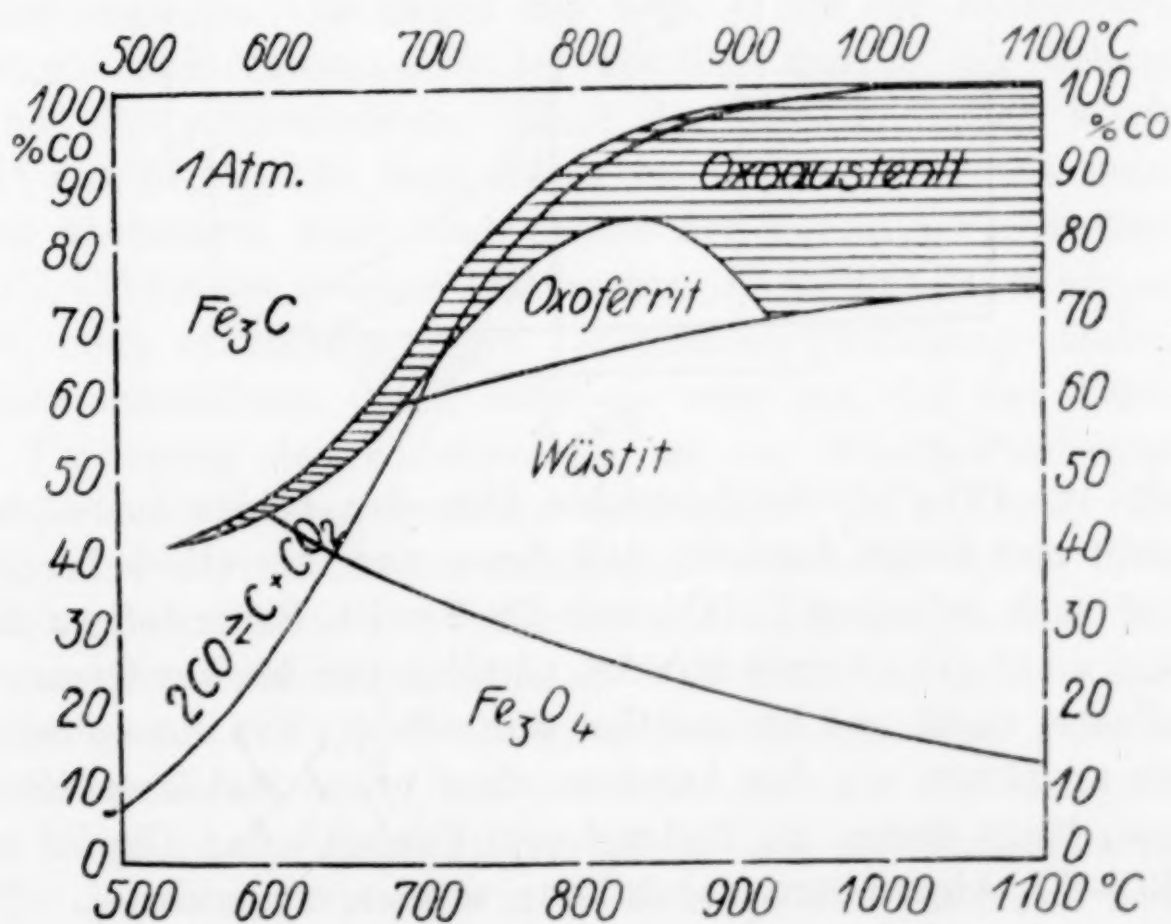


Fig. 4.

Schon eine oberflächliche Vergleichung zeigt, daß sich das Gebiet carbidhaltiger Mischkristalle (Austenit) bei dem experimentell direkt ermittelten Diagramm Fig. 4 um mehr als 130° nach den

tieferen Temperaturen hinabsenkt, und daß es eine andere Gestalt hat als das des errechneten in Fig. 3. Ohne die Mitwirkung einer dritten in die Mischkristallphasen in ansehnlicher Konzentration eingehenden Komponente ist eine so starke Depression des Entmischungspunktes der festen Lösungen gar nicht möglich. Diese dritte Komponente kann keine andere als der Sauerstoff sein, natürlich nur, wenn die Löslichkeiten sehr viel mehr als 0,05% betragen. So kleine Konzentrationen würden Abweichungen von der beobachteten Größe niemals haben veranlassen können.

Die Hauptabweichungen liegen unterhalb 700°. Zunächst hat man sich zu erinnern, daß in Fig. 3 das Kurvenstück unterhalb des Perlit-

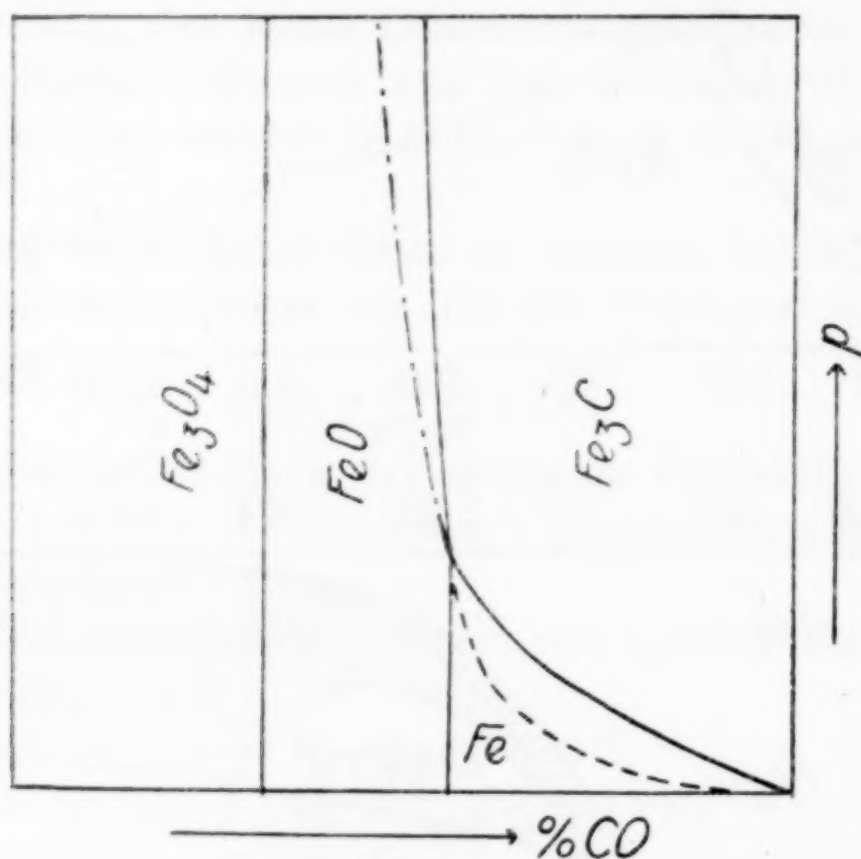


Fig. 5.

punktes die CO-CO₂-Gleichgewichte über den beiden Bodenphasen Cementit und Ferrit darstellt, daß dieses nur theoretisch berechnet ist und auch bei einer Unfähigkeit des Ferrits, Sauerstoff zu lösen, nur auf einer ganz kurzen Strecke, nämlich nur bis zur Grenze der FeO-Phase, stabil und beobachtbar sein würde. Von diesem Schnittpunkte an hätten wir das Ansetzen eines neuen stabileren Kurvenzweiges, längs dessen als Bodenphasen Cementit und Oxydul unter der CO-CO₂-Atmosphäre coexistieren würden, zu erwarten. Diese Kurve aber würde bei höheren Kohlenoxydgehalten verlaufen als die für die Bodenphasen Cementit und Ferrit. Daß dem so ist, zeigt eine schon früher oft angestellte geometrische Betrachtung der Gleichgewichtsisotherme (vgl. Fig. 5).

Die in Fig. 4 bei ungefähr 710° erkennbar und bei tieferen Temperaturen immer stärker werdende Abweichung nach der Seite höherer CO-Konzentrationen zeigt uns das Vorhandensein von Cementit mit einer gleichzeitig carbid- und sauerstoffhaltigen Lösungsphase an, deren andere Grenze das Wüstitfeld schneidet und noch ein Stück in dem Fe_3O_4 -Felde verläuft.

Zwischen 725 und 825° fallen die Grenzen des Fe_3C - und des schraffierten Mischkristallgebietes vollständig aufeinander. Daß in Fig. 4 diese Grenze bei höheren Temperaturen sich immer mehr der Kohlenstoffisobare nähert, hängt mit der geringer werdenden Beständigkeit des Cementits zusammen; diese ist allgemein bekannt und die Abweichung auf dieser Strecke bringt keinerlei Überraschung. Oberhalb 700 bis etwa 870° ist auch der Verlauf der Austenit-Ferrit- bzw. der Oxoastenit-Oxoferritgrenze ein ähnlicher, die Kurven decken sich zwar nicht direkt und eine Gestaltsverschiedenheit namentlich zwischen 840 und 900° ist unverkennbar; die genaue Festlegung der Grenze bietet aber wegen der geringen Sauerstoff- und Carbidkonzentrationen, welche an dem Gleichgewicht beteiligt sind, gewisse Schwierigkeiten; leicht kann man in das eine oder andere Gebiet abgleiten. Es zeigen das z. B. einige der Zahlenwerte JOHANSON'S und TAKAHASHI'S bei der Bestimmung der Grenze des α - und des γ -Eisengebiets. Einer der JOHANSON'schen Werte bei 900° mit $57,2\%$ CO liegt mitten im Wüstitgebiet, wie man sich leicht überzeugen kann und ebenso der TAKAHASHI'sche Wert mit $67,5\%$ CO bei der gleichen Temperatur. Es scheint daher wünschenswert, neue exakte Messungen zur genauen Festlegung dieser α - γ -Grenze auszuführen. Man kann sie sehr gut mit den Versuchen zur Festlegung des Knickpunktes an der Wüstit-Oxoferritgrenze oder auch mit Aufbauversuchen verknüpfen. Ein reines mit Kohlendioxyd bis zu einem Sauerstoffgehalt von etwa $3,5\%$ in einem silbernen Schiffchen aufoxydiertes Eisenmetallpräparat z. B. wird mit einigen Kohlenoxydportionen vorsichtig reduziert unter Bestimmung der $\text{CO}:\text{CO}_2$ -Verhältnisse der Endlage und genauer Beobachtung des Punktes, bei welchem die neue Kohlenoxydfüllung eine Abnahme des Gasdruckes, der ja mit der Carbidbildung verknüpft ist, eben erkennen läßt. Solange nur Sauerstoff zwischen Bodenkörper und Atmosphäre ausgetauscht wird, kann bekanntlich eine Änderung des Gasdruckes nicht erfolgen. Ihr erstes Auftreten zeigt das Auftreten der carbidhaltigen Mischkristallphase an. Wir werden auch darüber in Bälde berichten.

Aus der weitgehenden Übereinstimmung der beiden Zeichnungen für die höheren Temperaturen an der Cementitgrenze muß man schließen, daß dort für die carbidreiche Mischkristallphase ein Sauerstoffgehalt nicht in Frage kommt. Auch der Oxoferrit vermindert mit der Entfernung von der Wüstitgrenze seinen Sauerstoffgehalt, so daß er an der Austenitgrenze nicht mehr allzuviel von dieser Komponente enthält, am wenigsten bei der Temperatur des Kurvenmaximums 845°.

Darüber hinaus steigt die Sauerstoffkonzentration längs des absteigenden Grenzzweiges wieder und zwar um so mehr, je mehr sich die Punkte der Wüstitgrenze nähern.

Der Carbidgehalt der Mischkristallphase steigt mit der Kohlenoxydkonzentration in der Atmosphäre.

In Abhandlung V habe ich bereits darauf hingewiesen, daß die Anwesenheit von Magnesiumoxyd — das gleiche konnten wir neuerdings auch bei der Anwesenheit von Kalk feststellen — die Carbidbildung durch reines CO erleichtert. Experimentelle Untersuchungen über die Verschiebung der Cementationsbedingungen durch Zuschläge werden wir demnächst ebenfalls veröffentlichen.

Kritisches.

Unsere Anschauung wird durch den Hinweis der Herren BENE-DICKS und LÖFQUIST auf die Arbeit von W. ROSENHAIN, F. S. TRITTON und D. HANSON über „Eisen und Sauerstoff“ und auf die von J. H. WHITELEY „Untersuchungen über die Desoxydation von Stahl durch Wasserstoff“ nicht erschüttert. Erstens hat HERMANN SCHENCK¹⁾ den Versuch gemacht, eine Brücke von unseren Versuchen zu denen von TRITTON und HANSON zu schlagen.

Zweitens müssen wir, ohne dadurch den Wert der TRITTON-HANSON'schen Arbeit anzweifeln zu wollen, die Frage stellen, ob der geschmolzene Eisenregulus genügend Zeit gehabt hat, sich mit Oxyd zu sättigen, denn die Abkühlung erfolgte bereits²⁾ „the iron having been molten about two minutes“. Wir müssen sie stellen angesichts der erst neulich durch Herrn F. KÖRBER³⁾ betonten Tatsache, daß im geschmolzenen Eisen die Diffusionsverhältnisse, wenn nicht für eine sehr kräftige Bewegung der Flüssigkeit gesorgt wird, wenig gute sind.

¹⁾ HERMANN SCHENCK, Archiv für das Eisenhüttenwesen 1, Heft 7, S. 13 (1928).

²⁾ l. c. S. 101.

³⁾ F. KÖRBER, Diskussion.

Die Untersuchung der Herren W. ROSENHAIN, F. S. TRITTON und U. HANSON gibt uns im übrigen ein anschauliches Bild von den außerordentlichen Schwierigkeiten, welche das Tiegelmateriale bei den Versuchen bereitet hat und von der großen Neigung der Magnesia-tiegel¹⁾, Eisenoxyde zu „absorbieren“.

In Wirklichkeit fehlt es an reproduzierbaren Versuchen, welche die Zusammensetzung der miteinander im Gleichgewicht stehenden Bodenkörperphasen oberhalb 1100° erkennen lassen. Wir leugnen nicht, daß sie große Schwierigkeiten bieten.

Auch aus den WHITELEY'schen Versuchen läßt sich nichts über die Sättigungsgrenze des Metalls für Sauerstoff entnehmen. Aus ihnen geht nur die Möglichkeit, oxydische Phasen mit Wasserstoff vollständig zu reduzieren, hervor, aber nichts darüber, ob gegen Schluß der Reduktion immer höhere Wasserstoffkonzentrationen einer aus Wasserstoff und Wasserdampf bestehenden reduzierenden Atmosphäre erforderlich werden oder nicht.

Wenn man unsere orientierenden Aufbauversuche und die oben beschriebenen Abweichungen zwischen Fig. 3 und Fig. 4 nicht als bündigen Beweis für eine ziemlich beträchtliche Aufnahmefähigkeit der festen metallischen Eisenphase für Sauerstoff ansehen will, was sie unserer Meinung nach unbedingt sind, so bleibt nichts anderes übrig, als die Ergebnisse der angekündigten endgültigen „Aufbau“-versuche abzuwarten. Jedenfalls werden wir öffentlich nicht eher wieder das Wort zu der Angelegenheit nehmen, bis diese Versuche abgeschlossen sind.

Über die Beständigkeit der Cementitpräparate.

Es müssen noch ein paar Worte über die Cementitgrenze oberhalb 700° gesagt werden. In der Literatur tritt immer wieder die Anschauung zutage, daß die Beständigkeit des Cementits zur Durchführung von langdauernden Gleichgewichtsmessungen nicht genüge und daß die Ergebnisse solcher Messungen Unsicherheiten in sich trügen.

Solche Bedenken werden in der letzten Zeit hauptsächlich durch die Arbeit von G. TAMMANN²⁾ und K. EWIG über das Eisen-carbid genährt, welche an den von ihnen dargestellten Präparaten von isoliertem Cementit zeigen konnten, daß er eine längere Er-

¹⁾ l. c. S. 94, Zeile 14.

²⁾ G. TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 167 (1927), 390.

hitzungsdauer selbst bei 500° nicht verträgt, sondern dabei in seine Elemente zerfällt.

Wir hatten Gelegenheit mit Herrn TAMMANN die Angelegenheit zu besprechen und uns mit ihm darüber zu unterhalten, daß die Empfindlichkeit der Cementitpräparate in hohem Maße von der Art der Behandlung der carbidhaltigen Stähle vor dem Herauslösen des Ferrits durch Säuren abhängt. Die geringe Beständigkeit des EWIG'schen Materials und die hohe Gasabgabe beim Erhitzen auf 300—700° lassen erkennen, daß das Verhalten dieser Cementitproben durch ihre Gewinnung aus einem perlitischen Stahl, welcher keiner besonderen thermischen Vorbehandlung unterworfen wurde, bedingt gewesen ist. Der Perlit scheint eine feine lamellare Struktur besessen zu haben; dafür spricht, daß er größere Mengen fremder Stoffe aus der Säurelösung aufnehmen können; konnten doch nicht weniger als 100 cm³ Gas aus 1 g des genannten Cementits entwickelt werden.

Die nach dem Verfahren von E. MAURER und F. HARTMANN dargestellten und von uns verwendeten Präparate¹⁾ waren aus einem durch Zusammenschmelzen von Elektrolyteisen mit Holzkohle erhaltenen, 24 Stunden lang auf 700° geglühten Stahle körnig perlitischer Struktur gewonnen worden. Sie sind weit weniger empfindlich als die TAMMANN-EWIG'schen, was sich schon daran zeigt, daß sie beim Erhitzen ungleich weniger Gas abgeben als die Göttinger. Wir haben durch die Herren J. BÖKMANN und F. PETRY eingehende Versuche über die Gasabgabe anstellen lassen. Es wurden von 300—530° entwickelt aus 25,62 g 58,83 cm³ Gas, aus 1 g also nur 2,30 cm³.

Für die Versuche mit dem System²⁾ Fe₃C, Fe, CH₄, H₂ und für die BÖKMANN'schen Versuche³⁾ zum Abbau von Eisenoxiden durch Cementit wurde Cementit verwendet, welcher bei 500° die Hauptgasmenge bereits abgegeben hatte.

Bei den letzteren Versuchen entsteht sehr schnell mehr oder minder konzentrierter Oxoustenit, welcher natürlich wesentlich beständiger als der reine Cementit ist. Die Messungen DINGMANN's am Rande des Oxoustenitgebietes gegenüber dem Cementitfelde (Abhandlung IV, S. 290 an mit Methan cementiertem Material) sind in verhältnismäßig kurzer Zeit durchgeführt worden.

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 161 (1927), 289.

²⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 164 (1927), 156 u. 175.

³⁾ J. BÖKMANN, Z. anorg. u. allg. Chem. 167 (1927), 285—291.

Unsere Cementitpräparate haben sich bis etwa 825° genügend beständig erwiesen, bis dahin dürfen die Messungen an der Cementitgrenze als durchaus gesichert angesehen werden. Der schnelle Übergang des Cementits in Mischkristalle und freien Kohlenstoff wird erst oberhalb 825° so groß, daß Messungen über Gleichgewichte, an denen die Cementitphase beteiligt ist, unmöglich werden. Zu bedenken ist, daß deren Möglichkeit so lange besteht, als überhaupt noch etwas von der Cementitphase vorhanden ist. An manchen Stellen schließen sich also relative Cementitunbeständigkeit und Meßbarkeit nicht aus. Nur darf die Zerfallsgeschwindigkeit nicht allzu groß sein. Allem Anscheine nach wird unter einer cementsierenden Atmosphäre der Zerfall verlangsamt; Gaszerfall (CH_4 oder CO) und Cementitzerfall verlaufen parallel zueinander.

Gelegentlich begegnet man sogar sehr hohen Beständigkeitsgraden des Cementits. Das Maximum scheint R. RUER¹⁾ beobachtet zu haben; er gibt an, daß ein 10 Minuten dauerndes Erhitzen in einer aus reinen Materialien erschmolzenen cementitreichen Probe auf 1112° einen nur bis zu 6% gehenden Zerfall des Cementits bewirkte; bei 1132° betrug der Zerfall in der gleichen Zeit 63%. Bei 800 oder 900° würde eine solche Probe zur Messung von Cementitgleichgewichten sehr geeignet gewesen sein. Leider zeigten unsere Präparate eine so hohe Beständigkeit nicht.

Etwaige Bedenken gegen die Beobachtbarkeit der Cementitgrenze und die Zuverlässigkeit unserer Messungen sind nicht berechtigt. Der beste Beweis dafür ist die vollständige Übereinstimmung dieser Grenze zwischen 725 und 825° in den beiden Diagrammen Fig. 3 und Fig. 4. Wir brauchen auch hierauf in Zukunft nicht wieder zurückzukommen.

¹⁾ R. RUER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **117** (1921), 254.

Münster, Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität, 22. Februar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Februar 1928.

Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 10.

Versuche zur Darstellung von schmelzflüssigen Gleichgewichten mit Aluminium als einer Komponente.

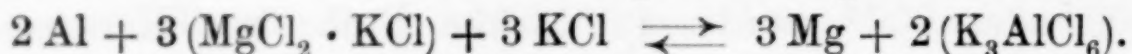
VON RICHARD LORENZ UND GEORG SCHULZ.

1. Aluminium und Magnesium.

Die einfachste Grundgleichung für ein Gleichgewicht wäre:

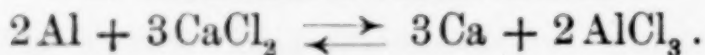


Da aber das mögliche Reaktionsprodukt AlCl_3 leicht flüchtig ist, wurde zu einem mit KCl kombinierten System gegriffen, und zwar diente als Ausgangsprodukt entwässerter Carnallit mit einem Zusatz von KCl , um das etwa entstehende AlCl_3 quantitativ zu Kaliumaluminiumchlorid zu binden. Es liegt also folgende Reaktion vor:

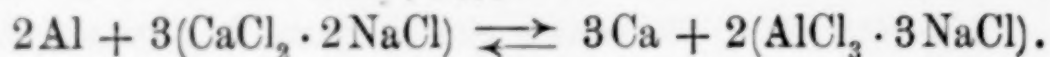


Würde ein schmelzflüssiges Gleichgewicht entstehen, so müßten nach der Reaktion in der Metallphase Aluminium und Magnesium nachweisbar sein. Die Reaktion wurde bei 700° in einem zugeschlossenen, schwer schmelzbarem Glasrohr im elektrischen Ofen ausgeführt. Bei dieser Temperatur sind alle Komponenten flüssig. Nach $\frac{3}{4}$ stündigem Schütteln wurde mit Tetrachlorkohlenstoff abgeschreckt, das Schmelzröhrchen zerschlagen und der Inhalt analysiert. Im Regulus war kein Magnesium und in der Salzphase kein Aluminium nachweisbar. Eine Reaktion im Sinne der obigen Gleichung findet also nicht statt. Versuche, die Reaktion in der umgekehrten Richtung aus Magnesium und $3 \text{ KCl} \cdot \text{AlCl}_3$ darzustellen, mißlingen, da jedesmal das Röhrchen durch verdampfendes Aluminiumchlorid zersprengt wurde. Vermutlich verläuft die Reaktion im umgekehrten Sinne quantitativ unter Ausscheidung von Aluminium.

2. Aluminium und Calcium.



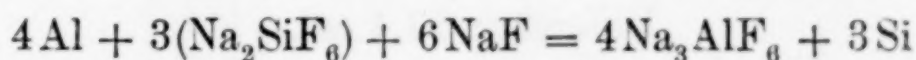
Da auch hier die Gefahr bestand, daß Aluminiumchlorid wegsублиmierte, so wurden die Salze mit NaCl zur Reaktion gebracht



Aluminium in kleinen Stücken und das wasserfreie Chlorcalcium-Chlornatriumdoppelsalz wurden im Magnesittiegel im elektrischen Ofen geschmolzen. Während einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch auf 800° gehalten. In dieser Zeit wurde alle 3—4 Minuten mit einem Kohlestäbchen umgerührt. Nach dem Erkalten wurde der Tiegel zerschlagen und Regulus und Salzphase analysiert. Die Salzphase war grauschwarz gefärbt und ergab Anwesenheit von Spuren Aluminium. Im Regulus dagegen konnte kein Calcium nachgewiesen werden. Daß trotzdem Aluminium im Salz gefunden wurde, wird auf Metallnebelbildung zurückgeführt, während, wenn eine Reaktion stattgefunden hätte, auch im Regulus Calcium hätte gefunden werden müssen. Die Umsetzung wurde auch versucht bei 800° mit Aluminium und reinem, wasserfreiem Calciumchlorid unter denselben Versuchsbedingungen. Es findet aber auch hierbei keine Reaktion statt, d. h. das Gleichgewicht liegt so zugunsten der Aluminiumseite, daß die andere Komponente mit gewöhnlichen analytischen Mitteln nicht nachgewiesen werden kann.

3. Aluminium und Silicium.

Die Versuche wurden bei 950—1000° im Magnesittiegel im Tammannofen ausgeführt. Aluminium und Silicium sind im flüssigen Zustande in jedem Verhältnis mischbar.¹⁾ Das Eutektikum mit etwa 10 Gewichtsprozent Si ist die technisch wichtige Legierung „Silumin“. Bei diesen Untersuchungen wurden als Salze die Doppelfluoride der Metalle verwendet, und zwar diente als Ausgangspunkt das Natrium-siliciofluorid. Die Schmelzpunkte der bei der Reaktion



beteiligten Komponenten sind:

Al	Si	NaF	Na ₃ AlF ₆
658°	1412°	988°	1000°

Der Schmelzpunkt von Na₂SiF₆ war nicht bekannt; wir fanden, daß er bei beginnender Rotglut liegt und sich das Salz bei weiterem Erhitzen in NaF und SiF₄ zersetzt.

Bei der Ausführung der Versuche nahmen wir Al im Überschuß, da es als Lösungsmittel für das ausgeschiedene Silicium dienen sollte. Vermutlich war der Vorgang auch hier wieder quantitativ und zwar diesmal zugunsten der Ausscheidung von Silicium. Wir

¹⁾ W. FRAENKEL, *Z. anorg. Chem.* 58 (1908), 157.

verwendeten die Menge des Ausgangsmaterials so, daß eine 10-gewichtsprozentige Silicium-Aluminiumlegierung entstehen müßte, wenn alles Si aus der Salzphase durch Aluminium verdrängt würde. Bei allen Versuchen machte sich die Zersetzlichkeit des Natriumsilicofluorids sehr störend bemerkbar. Wir konnten die berechnete Menge von 10-gewichtsprozentigem Si nicht erreichen. Beim Erhitzen der Mischung verdampfte SiF_4 , das an seinem stechenden Geruch zu erkennen war. Es war also immer zu wenig Silicium im Regulus. Ein Versuch, der mit Aluminium in Stücken ausgeführt wurde, führte zu einem Si-Gehalt von 4,5% Si. Zur Kontrolle wurde die Metallphase auch im Schliffbild beobachtet und ergab etwa 5-gewichtsprozentiges Si. Ein anderer Versuch wurde mit einer innigen Mischung von Salz und Aluminiumgrieß ausgeführt. Hier ließ sich der Prozentgehalt von Si auf 8,6 Gewichtsprozent steigern, was auch durch das Schliffbild bestätigt wurde. Durch die Anwendung des fein verteilten Aluminiums wurde also die Reaktionsmöglichkeit des SiF_4 erhöht, ehe es entweichen konnte. In der Salzphase konnte nach dem Versuch in keinem Falle Silicium nachgewiesen werden. Die Salzphase war zu Kryolith geworden.

Die Tatsache, daß Aluminium mit den im periodischen System benachbarten Elementen keine schmelzflüssigen Gleichgewichte zu bilden vermag, ist erklärlich, wenn man die Bildungswärmen der Salze, die bei den Reaktionen verwendet wurden, betrachtet.¹⁾

Im folgenden sind die Bildungswärmen, auf 1 Äquivalent berechnet, angeführt.

$$\frac{1}{2} \text{MgCl}_2 = 75,1 \text{ cal.} \qquad \frac{1}{3} \text{AlCl}_3 = 53,7 \text{ cal.}$$

$$\text{Differenz: } 21,4 \text{ cal.}$$

$$\frac{1}{2} \text{CaCl}_2 = 95,2 \text{ cal.} \qquad \frac{1}{3} \text{AlCl}_3 = 53,7 \text{ cal.}$$

$$\text{Differenz: } 41,5 \text{ cal.}$$

$$\frac{1}{3} \text{AlF}_3 = 83,0 \text{ cal.} \qquad \frac{1}{4} \text{SiF}_4 = 59,9 \text{ cal.}$$

$$\text{Differenz: } 23,1 \text{ cal.}$$

Die Differenzen betragen bei diesen Systemen 21—42 cal, während sie bei den „gut ausgebildeten“ Gleichgewichten von Pb, Sn, Zn, Cd usw. in der Größenordnung von nur wenigen cal liegen.

¹⁾ G. TAMMANN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* 133 (1924), 267.

Frankfurt a. M., *Institut für physikalische Chemie der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1928.

Über das heterogene Gleichgewicht zwischen Metallchloriden und Schwefelwasserstoff, bzw. Metallsulfiden und Chlorwasserstoff bei höheren Temperaturen.

VON KARL JELLINEK UND GEORG VON PODJASKI.

Mit 5 Figuren im Text.

Es sollte im folgenden versucht werden, die Gleichgewichte vom Typus:



wo Me z. B. ein zweiwertiges Metall bedeutet und eine analoge Gleichung für ein anderswertiges Metall gilt, zu bestimmen, also festzustellen, bis zu welchem Grade der Schwefelwasserstoff befähigt ist, den Chlorwasserstoff aus Metallchloriden bei höheren Temperaturen zu vertreiben.

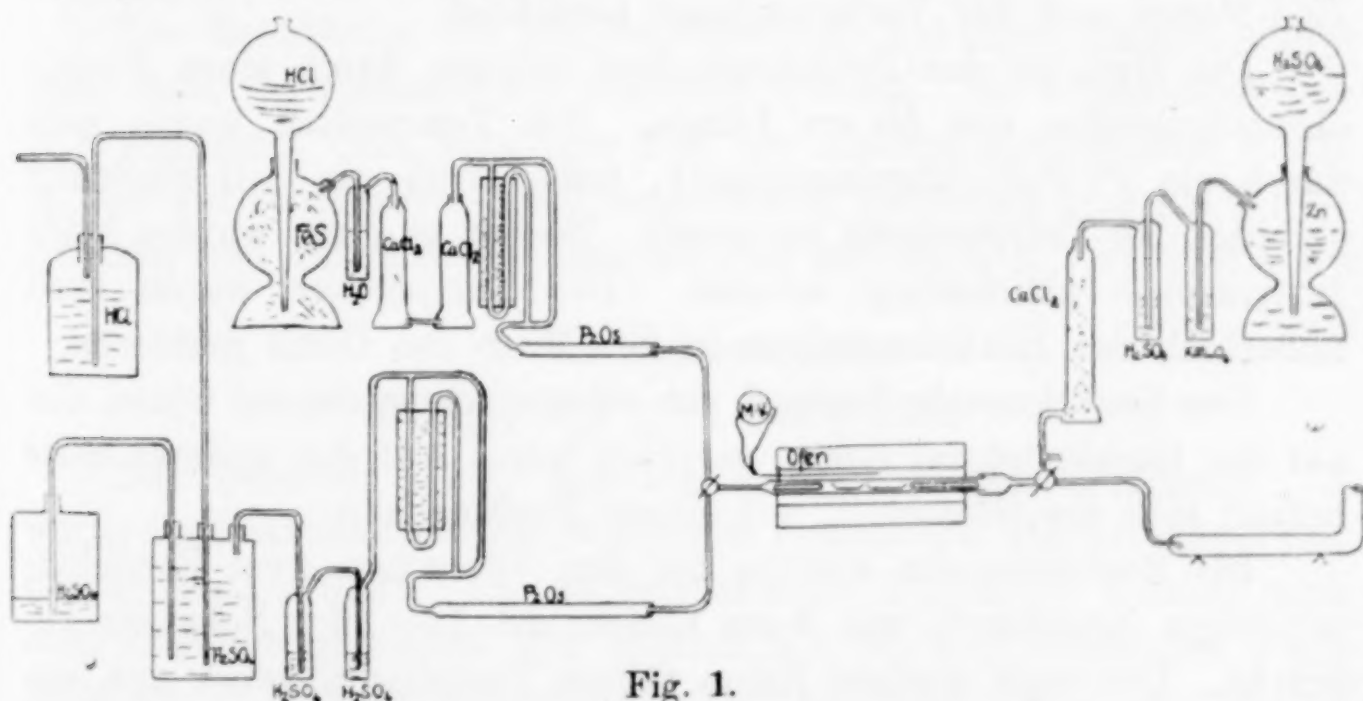


Fig. 1.

1. Apparatur und Arbeitsweise.

Ein gleichmäßiger HCl-Strom wurde nach der von F. W. KÜSTER und R. ABEGG¹⁾ angegebenen Apparatur durch Eintropfen von konz. HCl in konz. H₂SO₄ erzeugt. Das HCl strömte durch mehrere Waschflaschen mit konz. H₂SO₄, dann durch ein Capometer und ein Rohr mit P₂O₅ und trat dann in das Reaktionsrohr ein.

¹⁾ F. W. KÜSTER u. R. ABEGG, *Z. chem. Apparatenkunde* 1 (1906), 89.
Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 171.

Der H_2S -Strom wurde in einem KIPP'schen Apparat aus FeS und HCl hergestellt. Das käufliche Schwefeleisen war hierbei nicht zu benutzen, da es neben dem H_2S immer größere Mengen H_2 abgab. Wir stellten uns das FeS selbst aus Fe und S -Pulver dar, wobei S im großen Überschuß verwendet wurde. Das aus diesem Produkt gewonnene H_2S war bis auf Spuren von H_2 rein. Der Schwefelwasserstoff durchläuft, bevor er ins Reaktionsrohr gelangt, nacheinander eine Waschflasche mit H_2O , zwei CaCl_2 -Türmchen, ein Capometer und ein Rohr mit P_2O_5 .

Als Verbindungsmaterial dienten Gummischläuche. Für die HCl -Apparatur wurden sie vor dem Gebrauch im Vakuum mit Paraffin behandelt.

Beide Gase standen mit demselben Reaktionsrohr durch einen Dreiweghahn in Verbindung. Es konnte also durch das Reaktionsrohr durch Einstellen des Hahnes je nach Bedarf H_2S oder HCl geleitet werden.

Die Capometer waren mit Paraffin gefüllt und hatten den Zweck, als Anzeiger für einen konstanten Gasstrom zu dienen. Die genaue Strömungsgeschwindigkeit wurde aus der titrierten H_2S + HCl -Menge und der Versuchsdauer berechnet.

Die Heizung des Reaktionsrohres erfolgte durch einen Nickelchromdrahtofen von 50 cm Länge. Die Temperatur wurde teils durch ein Pt/PtRh -Thermoelement, teils durch ein mit Stickstoff gefülltes Hg -Thermometer gemessen. Soweit es ging, wurden beide Instrumente gleichzeitig benutzt. Die Temperatur wurde stets außerhalb des Reaktionsrohres in der Mitte des Ofens gemessen.

Das Reaktionsrohr bestand aus schwer schmelzbarem Glase, das auf der Gaseinströmungsseite verjüngt war. Auf der anderen Seite befand sich ein Glasschliff mit einem Dreiweghahn.

Ins Reaktionsrohr wurden bei den Versuchen zwei Porzellanschiffchen (unglasiert) von 8 cm Länge mit 12—16 g Substanz gebracht. Den noch übrigen Raum füllten Porzellanfüllrohre aus, um so ein schnelleres Abströmen des Gases zu erreichen. Die Temperatur längs der Schiffchen war gleichmäßig.

Der hinter dem Reaktionsrohre eingeschaltete Dreiweghahn ermöglichte es mittels eines T-Stückes, erstens die nicht zum eigentlichen Versuch gehörigen Gase abzuleiten, zweitens während des Versuches durch einen langsamen H_2 -Strom — gereinigt mit KMnO_4 , H_2SO_4 und CaCl_2 — ein Zurücksteigen der Absorptionsflüssigkeit zu verhindern.

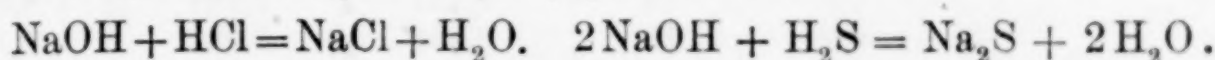
Das mit H_2 gemengte Gas wurde in einem Absorptionsgefäß von NaOH aufgenommen. Tote Räume kamen bei dieser Arbeitsweise nicht in Frage, da nach den Versuchen durch den Wasserstoff das Gasgemisch vollständig ins Absorptionsgefäß gespült wurde.

Die Dichtung der Glashähne und Schiffe geschah mit Paraffin.

Vor den einzelnen Versuchen wurde Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit genügend lange konstant gehalten, um so wirklich ein Gasgemenge aufzufangen, das dem stationären Zustand entsprach.

2. Analytisches.

Das Gas, welches das Reaktionsrohr verläßt, ist ein Gemenge von H_2S und HCl . Dieses Gas wird von dem im Absorptionsgefäß befindlichen NaOH (etwa 0,2 n) gebunden:



Die Abnahme der NaOH in Äquivalenten ist gleich der Summe von HCl und H_2S , die von der NaOH aufgenommen worden ist, wieder in Äquivalenten ausgedrückt. Um die Abnahme titrimetrisch ermitteln zu können (Indikator Methylorange), muß zuerst das Na_2S oxydiert werden. Dies geschah mit 30% H_2O_2 .

Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Gasgemisches mußte noch einer der Summanden bestimmt werden. Es wurde durchweg H_2S gemessen. Ein bekannter Teil der Absorptionsflüssigkeit wurde in eine mit verdünnter H_2SO_4 angesäuerte Jodlösung langsam fließen gelassen und das nicht verbrauchte Jod mit $Na_2S_2O_3$ zurücktitriert.¹⁾

3. Versuchsergebnisse.



Das benutzte $CdCl_2$ war ein KAHLBAUM'sches Präparat. Es wurde im Reaktionsrohr im HCl -Strom getrocknet. Höchsttemperatur des Trocknens 350° . Die so getrockneten Präparate wurden nach dem Erkalten gepulvert und unmittelbar vor den Versuchen nochmals im HCl -Strom getrocknet. Das aus dem $CdCl_2$ entstandene CdS war reingelb. Es wurde gleich, ohne aus dem Rohr herausgenommen zu werden, zur Gleichgewichtsbestimmung von der anderen Seite (HCl -Seite) benutzt.

¹⁾ Bei Berechnung der Strömungsgeschwindigkeit des Gases wurde die gesamte, während der Versuchsdauer absorbierte Gasmenge auf das dem Reaktionsrohr zugeführte Gas, also entweder H_2S oder HCl umgerechnet und durch Division der zugeführten Kubikzentimeterzahl des Gases (Normalbedingungen) durch die Versuchsdauer die Strömungsgeschwindigkeit ermittelt.

Bei den Versuchstemperaturen sind beide Salze (CdCl_2 und CdS) im festen Zustand als getrennte Phasen vorhanden. Da keine größere Genauigkeit als 1% angestrebt wurde, sind Schwankungen des Barometerstandes vernachlässigt. Der Versuchsdruck beträgt bei allen Versuchen dieser Arbeit also 1 Atmosphäre. Die Versuchsergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.

Reaktions- richtung	Temp. in °C	Strö- mungs- geschw. cm^3/min	Versuchs- dauer in Min.	Gesamte auf- gefangene Milliäquiv. $\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$	Gesamte auf- gefangene Milliäquiv. H_2S	Vol.-Proz. HCl bei 1 Atm.- Druck
$\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$	232	1,8	50	8,312	7,731	13,1
"		3,7	25	8,452	7,960	11,4
"		6,0	15	8,151	7,787	8,6
"		6,2	15	8,443	8,081	8,2
$\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$	274	1,91	50	8,633	6,295	42,6
"		4,0	25	8,942	6,509	42,8
"		6,6	15	8,901	6,557	41,7
$\text{CdS} + \text{HCl}$	274	2,2	50	5,044	3,492	47,1
"		3,8	25	4,240	2,837	49,8
"		9,7	15	6,384	1,915	82,3
$\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$	321	2,0	50	9,087	4,365	68,4
"		3,5	25	7,947	4,001	66,4
"		6,4	15	8,638	4,365	66,1
$\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$	352	1,9	50	8,476	3,222	76,5
"		3,6	25	8,143	3,129	76,2
"		6,4	15	8,322	3,371	74,6

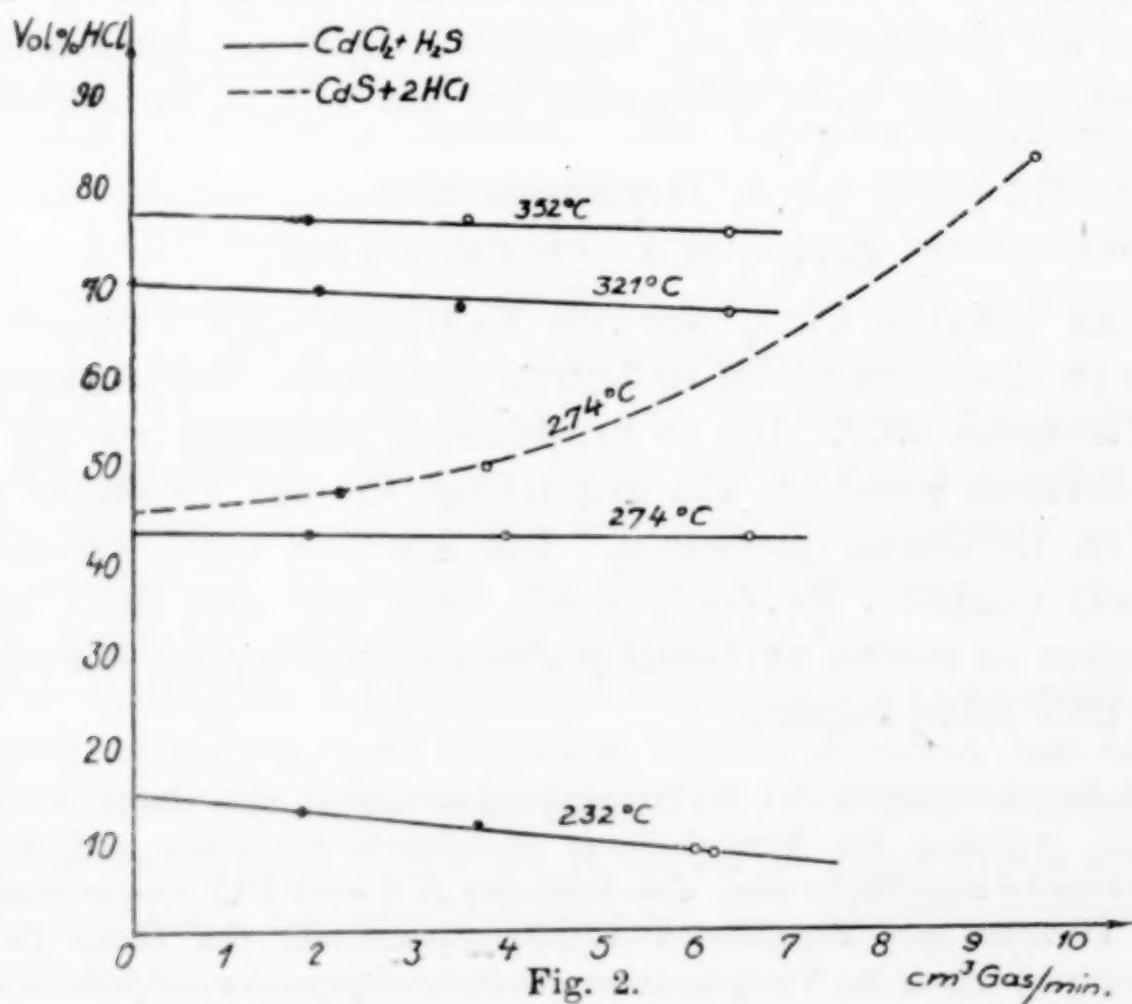


Fig. 2.

Aus Fig. 2, in welcher Strömungsgeschwindigkeiten Abszissen und Volumprozent HCl-Ordinaten sind, ergaben sich die Gleichgewichtswerte für die Strömungsgeschwindigkeit Null für 232° C zu 14 Vol.-% HCl, bei 274° C von beiden Seiten zu 44% HCl \pm 1 Vol.-% HCl, für 321° C zu 68,5 Vol.-% HCl und endlich für 352° C zu 77 Vol.-% HCl.

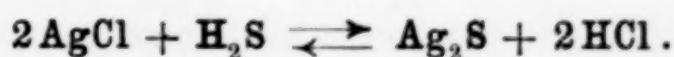


Das MnCl_2 war von MERCK pro analysi. Entwässert wurde es wie das CdCl_2 (Höchsttemperatur 320°). Das aus dem MnCl_2 entstandene MnS war olivgrün. Es wurde ebenfalls gleich dazu benutzt, um das Gleichgewicht von der anderen Seite zu kontrollieren. MnCl_2 und MnS waren stets fest.

Tabelle 2.

Reaktions- richtung	Temp. in °C	Strö- mungs- geschw. cm ³ /min.	Versuchs- dauer in Min.	Gesamte auf- gefangene Milliäquiv. $\text{H}_2\text{S} + \text{HCl}$	Gesamte auf- gefangene Milliäquiv. H_2S	Vol.-Proz. HCl bei 1 Atm. Druck
$\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$	407	1,6	50	7,383	6,739	16,0
"		3,4	26	7,883	7,315	13,5
"		5,6	15	7,573	7,013	13,8
"	506	1,7	50	7,618	5,525	43,1
"		3,3	25	7,530	5,464	43,1
"		5,3	15	7,241	5,256	43,0
$\text{MnS} + 2\text{HCl}$	506	1,6	50	3,533	2,376	48,3
"		3,5	25	4,873	3,471	44,7
"		6,6	15	4,484	3,184	44,9
$\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$	583	1,6	50	7,241	3,188	71,7
"		3,6	25	8,113	3,627	71,2
"		5,8	15	7,883	3,646	69,9

Die aus Fig. 3 extrapolierten Gleichgewichtswerte sind für 407° C gleich 15 Vol.-% HCl, für 506° C der Wert 43,5 Vol.-% HCl \pm 0,5 Vol.-% HCl, für 583° C der Wert 72 Vol.-% HCl.



AgCl ist aus einer AgNO_3 -Lösung mit HCl bei Lampenlicht ausgefällt worden und im Trockenschrank bei 130° vorgetrocknet und im Reaktionsrohr im HCl zu Ende getrocknet (Höchsttemperatur 300° C). Das Präparat ist rein weiß.

Das Ag_2S ist hergestellt worden aus AgNO_3 und H_2S . Es wurde vorgetrocknet im Vakuumexsiccator über H_2SO_4 , dann im Reaktionsrohr im H_2S -Strom (Höchsttemperatur 570°).

Die Versuche sind also von beiden Seiten mit verschiedenen Präparaten angestellt worden. Beide Stoffe waren bei den Versuchstemperaturen fest.

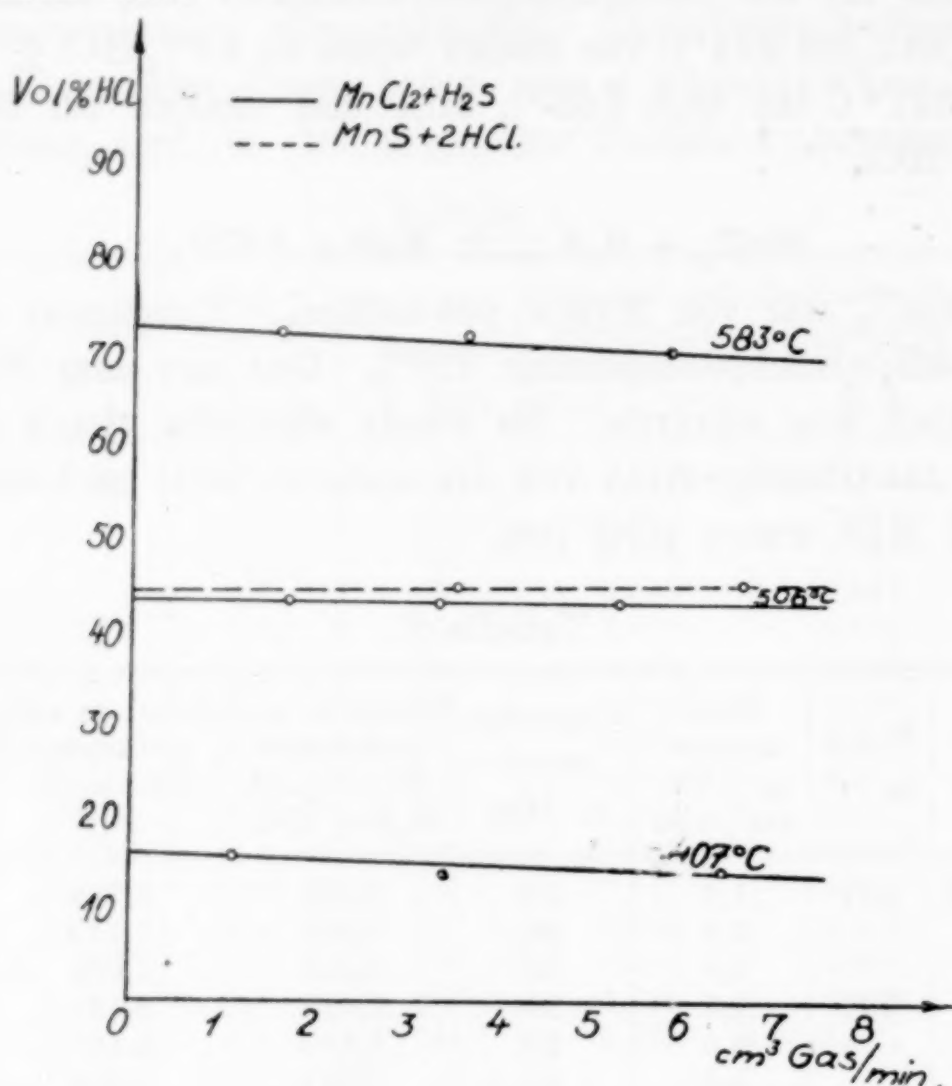


Fig. 3.

Tabelle 3.

Reaktions- richtung	Temp. in °C	Strö- mungs- geschw. cm³/min.	Versuchs- dauer in Min.	Gesamte auf- gefangene Milliäquiv. HCl + H₂S	Gesamte auf- gefangene Milliäquiv. H₂S	Vol.-Proz. H₂S
2 AgCl + H₂S	230	5,8	15	7,838	3,362	27,3
"		3,8	25	8,565	3,778	28,3
"		1,6	50	7,220	3,211	28,6
2 AgCl + H₂S	280	5,9	15	7,997	1,558	10,8
"		4,1	25	9,251	1,747	10,4
"		1,7	50	7,720	1,455	10,4
Ag₂S + 2 HCl	280	6,3	15,5	4,254	0,803	10,4
"		6,1	20,5	5,685	1,181	11,6
"		1,3	50	2,988	0,567	11,1
2 AgCl + H₂S	419	6,1	15	8,256	0,142	0,87
"		3,8	25	8,473	0,142	0,85
"		1,9	50	8,683	0,142	0,82

Die aus Fig. 4 extrapolierten Gleichgewichtswerte bei 230° sind 28 Vol.-% H₂S, bei 280° 11 Vol.-% H₂S ± 0,25 Vol.-% H₂S und bei 418° C 0,85 Vol.-% H₂S.

Es wurde auch NiCl_2 , das durch mehrmaliges Eindampfen von $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ mit HCl und Trocknen im HCl -Strom hergestellt war, der Einwirkung von H_2S ausgesetzt. Schon bei Temperaturen von etwa 200°C traten bis zu etwa 60 Vol.-% HCl Umsätze auf; jedoch waren die Zahlen nicht gut reproduzierbar und konnten auch mit einem NiS , das aus $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ und $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ hergestellt war und im H_2S -Strom

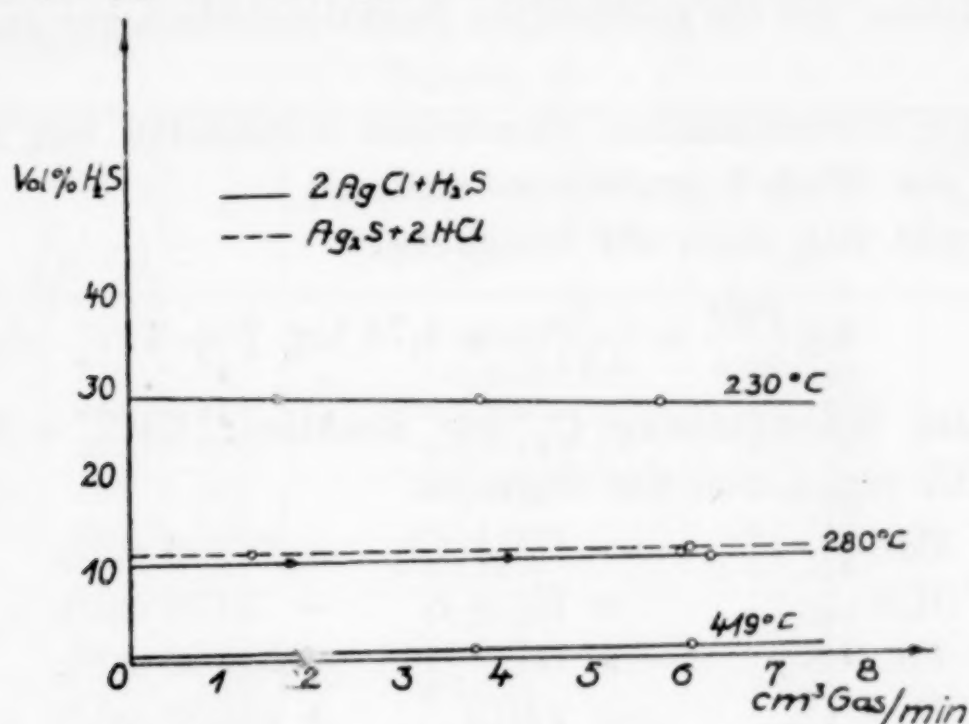


Fig. 4.

getrocknet wurde, nicht erzielt werden. Dieses NiS setzte sich mit HCl vielmehr gar nicht um. Auch bei Cu_2S und CuS waren bis etwa 600°C mit HCl keine Umsätze zu erzielen, das gleiche gilt auch für CoS , bzw. für die Reaktion $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Dagegen war sowohl PbS , wie PbCl_2 reaktionsfähig, das Gleichgewicht wurde aber wegen des Auftretens von gelben Zwischenstufen (wahrscheinlich Sulfochloride des Bleis) nicht weiter untersucht.

4. Thermodynamisches.

Für eine genaue Anwendung des NERNST'schen Wärmesatzes auf die oben gemessenen Gleichgewichte fehlen leider die genauen thermischen Daten, nämlich insbesondere die Molwärmen von H_2S bei höheren Temperaturen und die Molwärmen der Metallchloride und Sulfide von $T = 0$ bis zur Versuchstemperatur. Wir können daher nur die NERNST'sche Näherungsgleichung anwenden:

$$\log K_p = \frac{Q_0}{4,57 T} - \sum \nu 1,75 \log T - \sum \nu C.$$

Hier sind in der Gleichgewichtskonstanten die Partialdrucke der entstehenden Stoffe in den Zähler, die der verschwindenden Stoffe

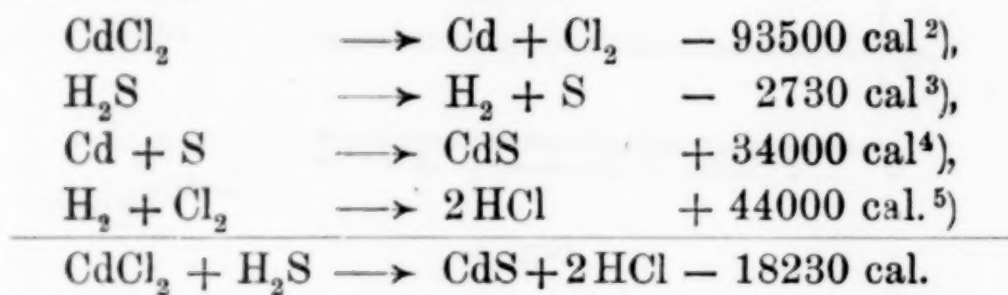
in den Nenner zu setzen, für Q_0 kann genügend genau die Wärmetönung bei Zimmertemperatur gesetzt werden, wenn die Reaktion von links nach rechts im Sinne der Reaktionsgleichung geht und nach außen gegebene Wärme positiv gezählt wird. Bei $\Sigma \nu$ sind die Molekular-koeffizienten der verschwindenden Stoffe positiv, der entstehenden Stoffe negativ zu zählen. Bei $\log K_p$ und $\Sigma \nu$ sind bei heterogenen Gleichgewichten nur die gasförmigen Reaktionsteilnehmer zu berücksichtigen.

Für die konventionellen chemischen Konstanten von HCl und H_2S kann der Wert 3 genommen werden.¹⁾

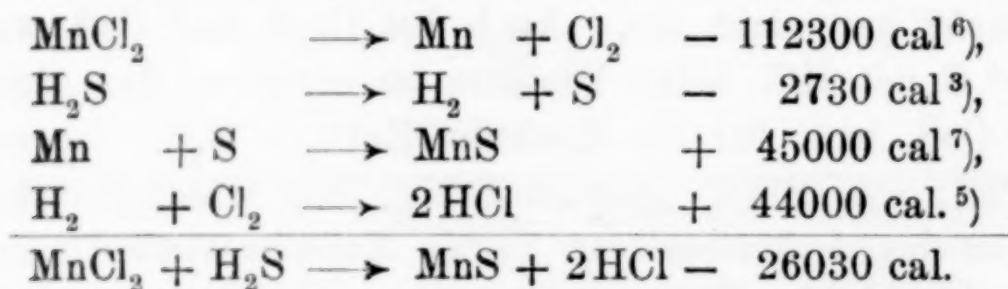
Es ergibt sich dann die Gleichung:

$$\log \frac{p_{HCl}^2}{p_{H_2S}} = \frac{Q_0}{4,57 T} + 1,75 \log T + 3.$$

Für die Wärmetönung Q_0 der Reaktion: $CdCl_2 + H_2S \longrightarrow CdS + 2HCl$ ergibt sich das folgende:



Analog ergibt sich für die Reaktion des Mn:



Die von WOLOGDINE und PENKIEWITSCH⁸⁾ beobachtete Bildungswärme des MnS von 62900 cal würde zu einer Reaktionswärme von – 9130 cal führen, die, wie wir weiter unten sehen werden, mit unseren Gleichgewichten nicht verträglich ist.

¹⁾ Vgl. F. SIMON in GEIGER-SCHEEL's Handbuch d. Physik, Bd. X, S. 401.

²⁾ THOMSEN, *Journ. prakt. Chem.* [2] 11 (1875), 416; auch TAYLOR u. PERROT, *Journ. Am. Chem. Soc.* 43, I (1921), 486.

³⁾ THOMSEN, *Th. U.* 4, 188.

⁴⁾ MIXTER, *Sill. J.* [4] 36 (1913), 55; *Z. anorg. Chem.* 83 (1913), 97.

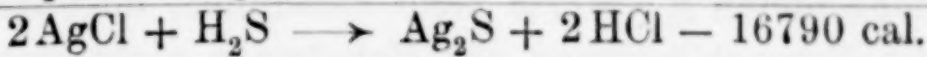
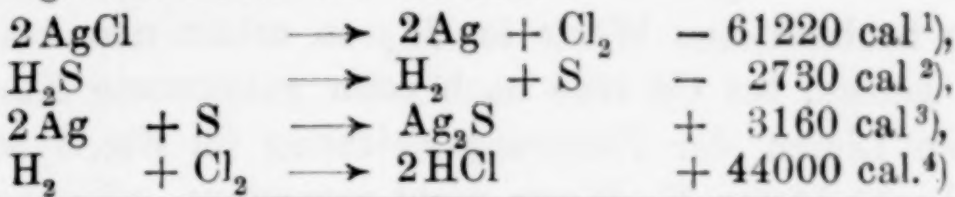
⁵⁾ THOMSEN, *Th. U.* 2, 20; BERTHELOT, *Thermochim.* 2, 48.

⁶⁾ THOMSEN, *Journ. prakt. Chem.* l. c., BERTHELOT, *Thermochim.* 2, 268.

⁷⁾ THOMSEN, l. c.; BERTHELOT, l. c.

⁸⁾ WOLOGDINE u. PENKIEWITSCH, *Compt. rend.* 158 (1914), 498.

Für Ag bekommen wir endlich:



Die Ausrechnung der Näherungsgleichung ergibt dann die folgende Tabelle 4.

Tabelle 4.

Reaktion	<i>t</i> in °C	<i>T</i>	$\log K_p = \log \frac{p_{\text{HCl}}^2}{p_{\text{H}_2\text{S}}}$ gef.	$\log K_p$ ber.	$\log K_p$ nach WOLOGDINE ber.
CdCl ₂ + H ₂ S	232	505	-1,6423	+0,169	—
"	274	547	-0,4612	+0,499	—
"	321	594	+0,1731	+1,138	—
"	352	625	+0,4113	+1,510	—
MnCl ₂ + H ₂ S	407	680	-1,5772	-0,419	+4,822
"	506	779	-0,4750	+0,747	+5,495
"	583	856	+0,2674	+1,478	+5,799
2 AgCl + H ₂ S	230	503	+0,2674	+0,424	—
"	280	553	+0,8574	+1,155	—
"	419	692	+2,063	+2,66	—

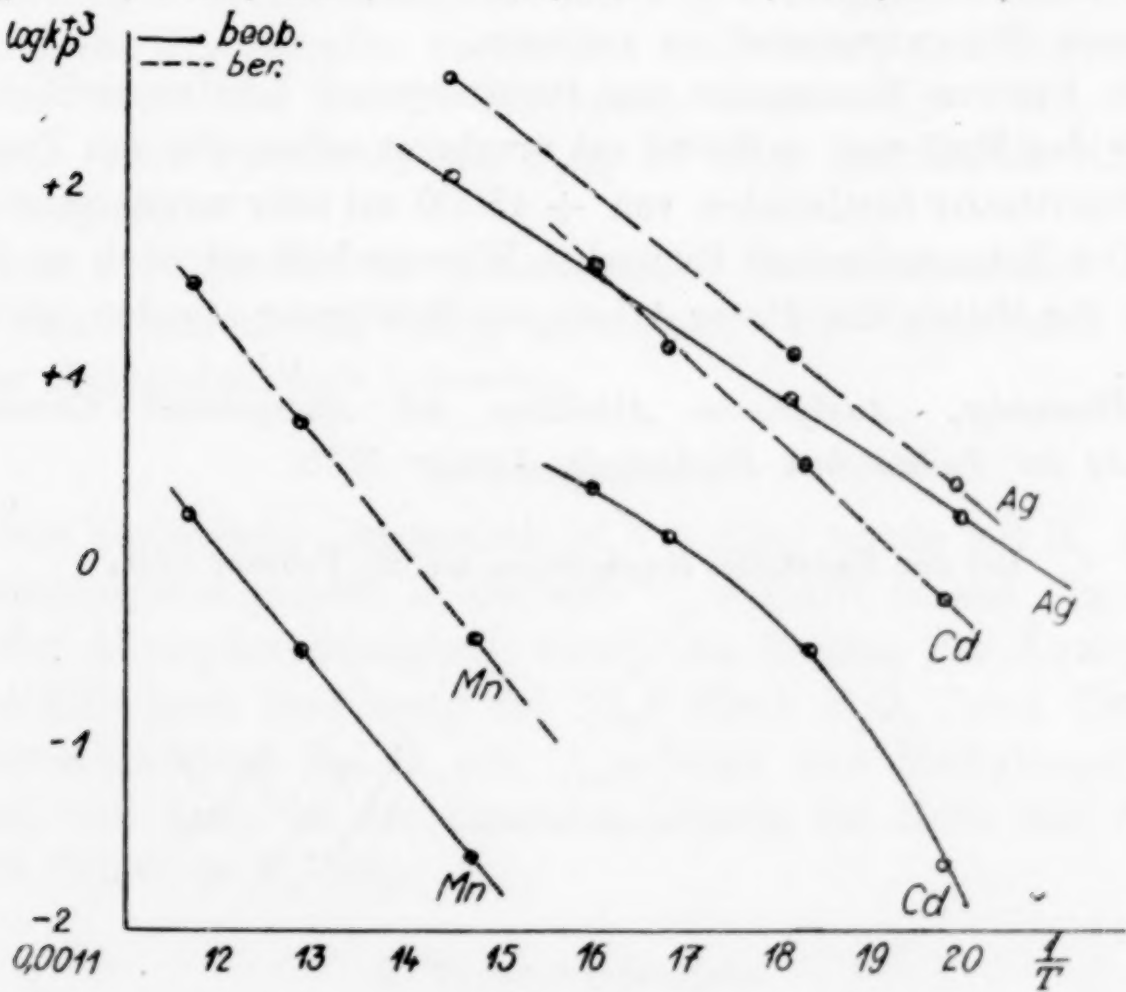


Fig. 5.

¹⁾ L. WOLFF, Z. Elektrochem. 20 (1914), 19. ²⁾ Siehe Anmerk. 3, S. 268.
³⁾ THOMSEN, Th. U. 3, 381; BERTHELOT, Thermochim. 2, 372.
⁴⁾ Siehe Anmerkung 5, S. 269.

Trägt man in Fig. 5 als Abszissen die Werte $1/T$ auf, als Ordinaten die beobachteten Werte $\log K_p$, so erhält man bei Mn und Ag gerade Linien, bei Cd eine nach oben gekrümmte Kurve. Mit den geraden Linien der Näherungsgleichung (in Fig. 5 strichliert) fallen die beobachteten K_p -Werte nicht zusammen, offenbar deshalb nicht, weil die Vernachlässigung der Molwärmen nicht statthaft ist. Jedoch erkennt man speziell beim Mn, daß die von WOLOGDINE beobachtete Bildungswärme des MnS zu einer so starken Abweichung der berechneten K_p -Werte von den beobachteten führt, daß dieser Wert der Bildungswärme des MnS gegenüber denen von THOMSEN und BERTHELOT sehr unwahrscheinlich ist.

Zusammenfassung.

1. Die Gleichgewichte der Reaktion



werden bei Cd, Mn und Ag von beiden Seiten bei mehreren Temperaturen festgestellt. Die Reaktionen sind bei Austreibung von HCl durch H_2S endotherm. Es ist schon bei relativ niedrigen Temperaturen möglich, aus dem Metallchloriden mit H_2S fast den gesamten Chlorwasserstoff zu verjagen.

2. Die von WOLOGDINE und PENKIEWITSCH bestimmte Bildungswärme des MnS von $+ 62900$ cal erscheint neben der von THOMSEN und BERTHELOT bestimmten von $+ 45000$ cal sehr unwahrscheinlich.

Der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft sei auch an dieser Stelle für Mittel, die dieser Arbeit zur Verfügung standen, gedankt.

Danzig, Analytische Abteilung des Anorganisch - Chemischen Instituts der Technischen Hochschule, Januar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1928.

Über das heterogene Gleichgewicht: $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2\text{HBr}$ bei höheren Temperaturen.

Von KARL JELLINEK und LEON ZUCKER.

Mit 2 Figuren im Text.

Die vorliegende Arbeit wurde in analoger Weise, wie die von K. JELLINEK und G. v. PODJASKI durchgeführt, nur wurden statt der Chloride Bromide untersucht.

1. Apparatur und Arbeitsweise.

Die Apparatur entsprach der von Fig. 1 der vorausgehenden Arbeit. H_2S wurde in der gleichen Weise erzeugt. HBr wurde in einem mit feuchten Tonscherben und rotem Phosphor versehenen 2-Literkolben durch Zutropfen von Br_2 erzeugt, zwecks Zurückhaltung von Br_2 -Dämpfen durch zwei mit rotem P und Tonscherben gefüllte Türme und zwecks Trocknung durch einige CaCl_2 -Röhren geleitet. Eine Trocknung mit P_2O_5 ist nicht möglich, da HBr mit P_2O_5 reagiert.

Die 2 Schiffchen im Reaktionsrohr waren zusammen 17 cm lang und konnten 12 g CdBr_2 aufnehmen. Die Temperatur wurde wieder thermoelektrisch gemessen.

2. Analytisches.

Das abziehende Gasgemisch ($\text{H}_2\text{S} + \text{HBr}$) wurde mit H_2 in das Absorptionsgefäß gespült, in der sich $\frac{1}{10}$ n-NaOH befand. In einem Teil der Absorptionsflüssigkeit wurde die Summe der Äquivalente $\text{H}_2\text{S} + \text{HBr}$ nach Zerstörung des Na_2S durch H_2O_2 durch Titration der unverbrauchten NaOH mit $\frac{1}{10}$ n-Säure und Methylorange bestimmt, und dann in der neutralen Lösung das NaBr mit AgNO_3 titriert (Indicator K_2CrO_4).

3. Versuchsergebnisse.

Das verwendete KAHLBAUM'sche CdBr_2 , das im HBr -Strom getrocknet war, ergab die folgenden Resultate, die aus Tabelle 1 und Fig. 1 ersichtlich sind.

Tabelle 1.

Temp. in °C	Strömungs- geschw. cm ³ /Min.	Durchgesch. Menge H ₂ S in cm ³	Vol.-Proz. HBr	Bemerkungen
299	6,8	102,2	3,57	} Barometerstand 767 mm
299	5,7	114	3,9	
299	1,9	92,2	4,12	
	0		4,40 (extrapol.)	
387	5,4	107,4	11,6	} Barometerstand 761 mm
387	3,5	105,1	12,8	
387	1,6	80,0	14,9	
	0		16,4 (extrapol.)	
446	5,14	102,9	22,9	} Barometerstand 765 mm
446	3,4	104,9	28,2	
446	1,6	78,9	34,8	
	0		40,0 (extrapol.)	
502	5,3	105,7	46,9	} Barometerstand 768 mm
502	3,4	101,8	68,8	
502	1,5	76,6	82,7	
	0		89,2 (extrapol.)	

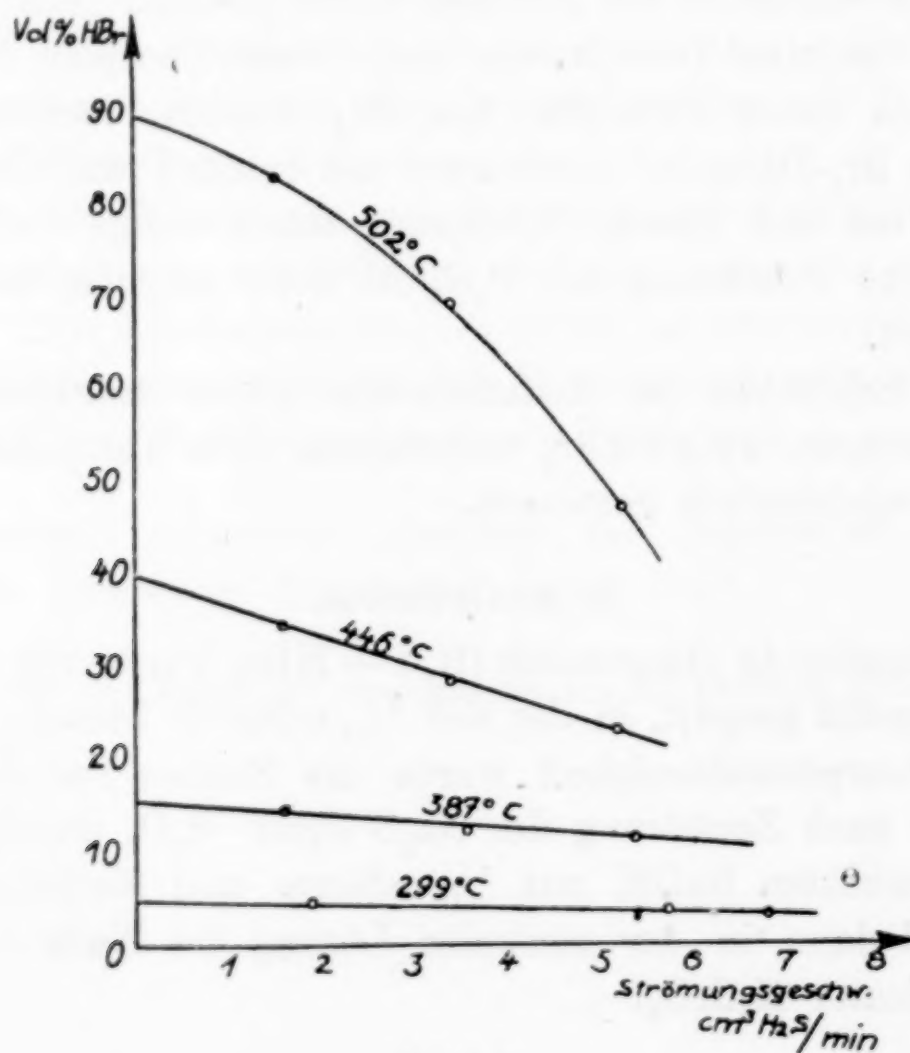


Fig. 1.

Sowohl CdBr₂ als CdS waren bei den Versuchstemperaturen ungeschmolzen; das aus dem weißen CdBr₂ entstehende CdS war rein gelb. Das Gleichgewicht wurde nur von der Seite CdBr₂ + H₂S

gemessen. Es wurde mit einer relativ kleinen Menge CdBr_2 gearbeitet, die nach Verwandlung in CdS durch Überleiten von HBr glatt zu CdBr_2 regeneriert wurde und bei den weiteren Versuchen Verwendung fand. Die Reaktion läuft also glatt nach beiden Seiten.¹⁾

4. Thermodynamisches.

Auch hier läßt sich, da die Daten für die Molwärmen von H_2S , CdBr_2 und CdS nur mangelhaft bekannt sind, nur die NERNST'sche Näherungsgleichung:

$$\log \frac{p_{\text{HBr}}^2}{p_{\text{H}_2\text{S}}} = \frac{Q_0}{4,57 T} + 1,75 \log T + 3$$

verwenden. Die Wärmetönung Q_0 ergibt sich, wenn wir angenähert hierfür die Zimmertemperatur nehmen, folgendermaßen:

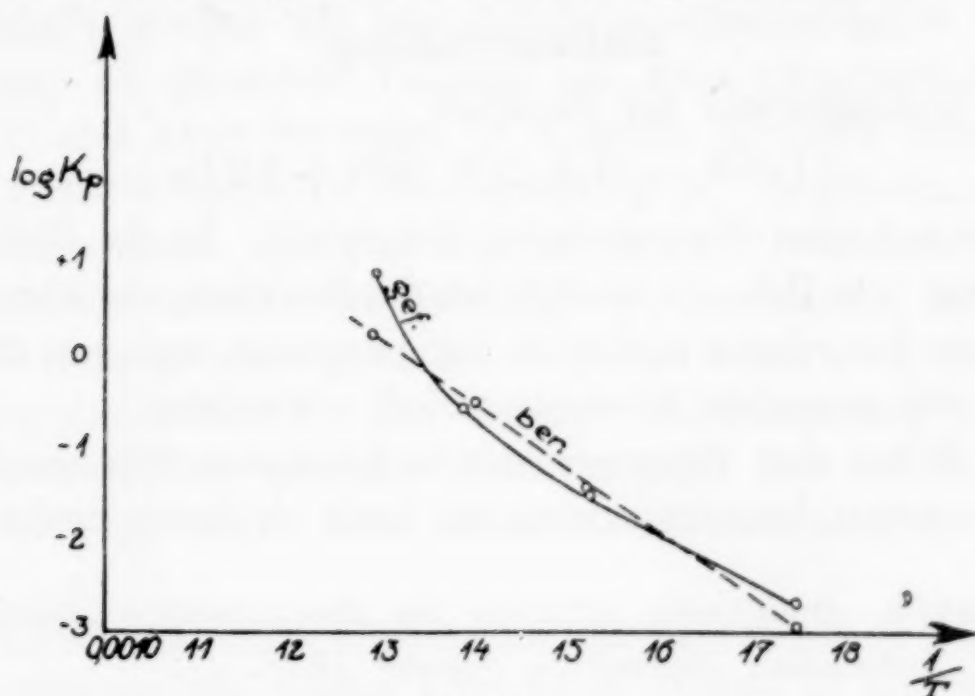
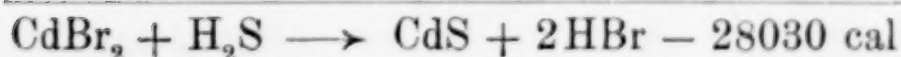
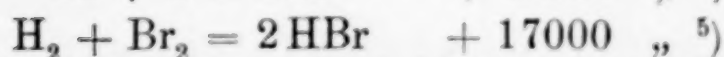
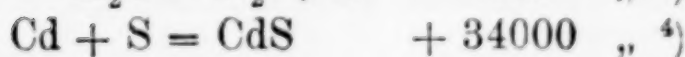
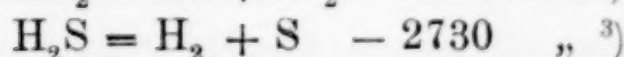
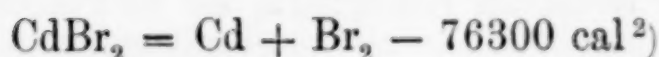


Fig. 2.



Mit diesem Wert von Q_0 erhält man dann die folgende Tabelle 2.

¹⁾ Auch PbBr_2 reagiert, wie von uns festgestellt wurde, mit H_2S ; da hierbei jedoch als Zwischenstufen Sulfobromide auftreten, ist dieses Gleichgewicht schwieriger zu untersuchen.

²⁾ NERNST, *Z. phys. Chem.* 2 (1888), 23.

³⁾ THOMSEN, *Thermochem. Untersuchungen* 4, 188.

⁴⁾ MIXLER, *Sill. J.* (4) 36 (1913), 55; *Z. anorg. Chem.* 83 (1918), 97.

⁵⁾ THOMSEN, *Th. U.* 2, 28; BERTHELOT, *Thermochim.* 2, 53.

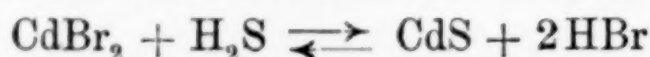
Tabelle 2.

t	T	$\log K_p = \log \frac{p_{\text{HBr}}^2}{p_{\text{H}_2\text{S}}}$ gef.	$\log K_p$ ber.
299	572	- 2,6935	- 2,890
387	660	- 1,4926	- 1,352
446	719	- 0,5740	- 0,536
502	775	+ 0,8674	+ 0,149

Aus Fig. 2 ist ersichtlich, daß mit Ausnahme der höchsten Temperatur die Näherungsgleichung mit dem Experiment tatsächlich angenähert übereinstimmt. Die gefundene Kurve für K_p nach $1/T$ ist gegen die Abszissenachse gekrümmt, was offenbar auf den Temperaturverlauf der Molwärmen zurückzuführen ist.

Zusammenfassung.

Das Gleichgewicht der Reaktion



wurde bei mehreren Temperaturen festgestellt. In der Richtung der Austreibung von HBr durch H_2S ist die Reaktion endotherm. Man kann schon bei relativ niedrigen Temperaturen aus dem CdBr_2 mit H_2S fast den gesamten Bromwasserstoff austreiben.

Für Mittel der Notgemeinschaft Deutscher Wissenschaft, die bei dieser Arbeit benutzt wurden, sei auch an dieser Stelle gedankt.

Danzig, Analytische Abteilung des Anorganischen Chemischen Instituts der Technischen Hochschule, Januar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Februar 1928.

Wichtige Faktoren bei der Untersuchung der Adsorption aus Lösungen.¹⁾

Von K. C. SEN.

Die Gleichung von FREUNDLICH für die Adsorptionsisotherme $x/m = KC^n$ ist vielfach benutzt worden, um die Ergebnisse von Adsorptionsuntersuchungen verschiedener Stoffe zu verifizieren. Als empirische Gleichung von weiter Anwendbarkeit ist sie von FISCHER²⁾ gekennzeichnet worden als ein durchaus unbrauchbarer Weg zur Feststellung, ob irgendein Vorgang als Adsorption aufzufassen ist oder nicht; und zwar deswegen, weil durch geeignete Veränderung der Werte der Konstanten die Gleichung in Übereinstimmung gebracht werden kann mit den Ergebnissen sehr verschiedener Vorgänge, nämlich sowohl mit gewöhnlichen chemischen Reaktionen, mit der Verteilung eines gelösten Stoffes zwischen zwei nichtmischbaren Lösungsmitteln usw. Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit dem Einfluß gewisser Faktoren, die bei der Anwendung dieser Gleichung noch nicht ausreichend berücksichtigt zu sein scheinen.

Betrachtet man den allgemeinen Ausdruck $x/m = KC^n$, wo x die an m Gramm des Stoffes adsorbierte Menge, C die Endkonzentration und K und n Konstanten sind, so kann man die folgenden theoretischen Fälle unterscheiden:

1. Die Gleichung sollte streng anwendbar sein auf einen umkehrbaren Vorgang.

2. Wenn in irgendeiner Versuchsreihe C konstant ist, d. h. wenn dieselbe Endkonzentration bei verschiedenen Anfangskonzentrationen auftritt, wenn aber m sich verändert, dann wird x/m nur dann konstant bleiben, wenn K und n konstant sind. Mit anderen Worten: der Wert von x/m wird von der Anfangskonzentration des gelösten Stoffes unabhängig sein.

¹⁾ Aus dem engl. Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

²⁾ FISCHER, Trans. Faraday Soc. 17 (1922), 315.

3. Wenn aber weder K noch n einzeln oder beide bei Veränderung von m konstant bleiben, dann wird auch x/m sich verändern, selbst wenn C denselben Wert annimmt.

4. Da in der Gleichung von FREUNDLICH der Volumenfaktor nicht auftritt, müßten die Werte von K und n unabhängig sein vom Volumen der Versuchslösung, mit anderen Worten: x/m müßte gleich bleiben, wenn C konstant ist, einerlei, welches Volumen die Versuchslösung besitzt.

Da bei Adsorptionsversuchen drei unabhängige Veränderliche vorhanden sind, nämlich m , C und das Volumen der Lösung, so münden alle soeben besprochenen Fälle in eine Untersuchung der Wirkung einer Veränderung der Menge des Adsorbens, der Anfangskonzentration des gelösten Stoffes oder des Volumens der Lösung auf die Natur der Adsorptionsisothermen.

Der Einfluß der Menge des Adsorbens ist von verschiedenen Forschern untersucht worden. So haben FODOR und SCHÖNFELD¹⁾ Versuche über die Abhängigkeit der Adsorption an Holzkohle von deren Menge und die Natur der Adsorptionsisothermen ausgeführt. Die genannten Autoren fanden, daß bei der Adsorption von Essig-, Milch- und Weinsäure in verdünnten Lösungen der Wert von $1/n$ sehr empfindlich ist gegenüber Änderungen der benutzten Kohlemenge, und daß er dem Wert 1 zustrebt, wenn eine hinreichende Menge des Adsorptionsmittels benutzt wird. PAWLOW²⁾ hat bei der Adsorption von Essigsäure an Tierkohle gefunden, daß dieselbe Gleichung $x/m = 0,1924 C^{0,4044}$ die Daten der folgenden Versuchsreihen befriedigend darstellt:

1. 1 g Holzkohle in 60 cm³ Lösung bei wechselnder Säurekonz.
2. 0,2 „ „ „ 60 „ „ „ „ „
3. 1 „ „ „ 300 „ „ „ „ „
4. Konstante Holzkohlemenge, konstante Säuremenge mit wechselndem Volumen der Lösung von 50,75 bis 203,0 cm³.
5. Konstantes Volumen, konstante Säuremenge mit wechselnden Mengen des Adsorbens.

Dies zeigt, daß bei der Adsorption von Essigsäure durch Kohle die Konstanten der Adsorptionsisothermen unverändert bleiben, welches auch der Wert von m sein mag. Auch das Gesamtvolumen der Lösung, in der die Adsorption bestimmt wird, hat keinen Ein-

¹⁾ FODOR und SCHÖNFELD, *Kolloid-Ztschr.* 31 (1922), 75.

²⁾ PAWLOW, *Kolloid-Ztschr.* 35 (1924), 225.

fluß auf die Werte von x/m . Bei derselben Endkonzentration C ist der Wert von x/m demnach unabhängig von m und dem Volumen der Reaktionslösung, und also auch von der anfänglichen Konzentration des gelösten Stoffes. Bekanntlich ist diese besondere Adsorptionsreaktion umkehrbar.

In einer früheren Arbeit¹⁾ hat der Verfasser einige Ergebnisse von FREUNDLICH und SCHUCHT²⁾ kritisiert, die weder die Menge des Adsorbens noch die Anfangskonzentration bei ihren Adsorptionsuntersuchungen konstant hielten. Da bei den von ihnen untersuchten Fällen (besonders im Hinblick auf den Mechanismus der Kolloidkoagulation) die Adsorption nicht so einfach ist wie bei Kohle und Essigsäure, und da die Möglichkeit einer chemischen Einwirkung oder der sogenannten chemischen Adsorption Platz greifen kann, so können wir nicht annehmen, daß x/m nur proportional C und unabhängig von m , der Anfangskonzentration und dem Gesamtvolumen der Lösung ist. Die folgenden Ergebnisse werden zeigen, daß diese Ansicht ihre Berechtigung hat.

Kolloides Mangandioxyd kann leicht koaguliert werden durch Silbernitrat und dies Kation wird stark adsorbiert. PAWLOW³⁾ hat einige Bestimmungen über die Adsorption von Silber durch gefälltes Mangandioxyd ausgeführt. Seine Isothermen zeigen, daß ein erheblicher Einfluß sowohl von der Menge des Adsorbens, wie von den Volumen der Lösung auf den Wert von x/m ausgeübt wird. In Tabelle 1 habe ich die Mittelwerte von n und K aus seinen Ergebnissen berechnet, doch sind seine Zahlen nicht in befriedigender Übereinstimmung mit der Gleichung.

Tabelle 1.

Menge des Adsorbens in g	Volumen der Lösung in cm ³	n	K
0,5	100	0,1139	0,5495
2,0	100	0,1584	0,3388
2,0	300	0,1980	0,3508

Aus dieser Tabelle geht hervor, daß selbst bei Anwendung desselben Wertes von C bei den Kurven der Adsorptionsisothermen wir nicht denselben Wert von x/m in den drei Fällen erhalten können, weil in jedem Falle die Werte von n und K wechseln.

¹⁾ K. C. SEN, *Kolloid-Ztschr.* 39 (1926), 140.

²⁾ FREUNDLICH und SCHUCHT, *Z. phys. Chem.* 85 (1913), 641.

³⁾ PAWLOW, *Kolloid-Ztschr.* 35 (1924), 375.

In Tabelle 2 sind die Zahlen angegeben, die berechnet wurden aus den Ergebnissen der Adsorption von Ammoniumchlorid durch Boden.¹⁾

Tabelle 2.

<i>C</i> Millimole/Liter	<i>x/m</i>		
	1,5 g Boden und Volumen von 100 cm ³	5,0 g Boden und Volumen von 100 cm ³	5,0 g Boden und Volumen von 400 cm ³
30,0	0,22	0,16	0,30
50,0	0,26	0,175	0,36
100,0	0,335	0,21	0,45
150,0	0,40	0,24	0,50
200,0	0,44	0,26	0,53

Die Werte dieser Tabelle wurden erhalten durch Aufzeichnen der Kurven für die Versuchsergebnisse, worauf man die Werte von x/m erhielt durch Aufsuchen eines besonderen Wertes der Endkonzentration C auf den Adsorptionsisothermen. Aus den obenstehenden Ergebnissen folgt, daß sowohl das Volumen der Lösung, wie auch die Masse des verwendeten Adsorbens einen großen Einfluß auf die Werte von x/m ausüben, selbst wenn C den gleichen Wert behält.

Bei allen oben mitgeteilten Fällen wurden die Versuche ausgeführt mit einer bestimmten Menge des Adsorbens und einer wechselnden Menge des gelösten Stoffes in jeder besonderen Reihe. Es wurden nun Versuche gemacht mit einer bestimmten Menge des gelösten Stoffes, aber mit wechselnden Mengen des Adsorbens, um festzustellen, ob irgendwelche Änderung in den Werten der Konstanten der Adsorptionsgleichung stattfindet. Die Versuche wurden ausgeführt mit Kupfersulfat als gelöstem Stoff und frisch gefälltem

Tabelle 3.

Anfänglich gelöstes Kupfer = 0,324 g.

MnO ₂ angewandt in g	Endkonzentration <i>C</i>	<i>x/m</i>	
		gefunden	berechnet
0,5	0,2957	0,0567	0,05682
1,0	0,2741	0,0499	0,04958
1,5	0,2587	0,0435	0,04400
2,0	0,2433	0,0403	0,04041

Die in der letzten Spalte angeführten Zahlen sind berechnet nach der Gleichung $x/m = 0,5433 C^{1,85}$.

¹⁾ PAWLOW, *Kolloid-Ztschr.* 36 (1925), 78.

Mangandioxyd als Adsorbens. Das Kupfer wurde jodometrisch bestimmt und das Gesamtvolumen betrug 50 cm³. Des Vergleiches wegen sind einige Resultate mit derselben Menge des Adsorbens und wechselnden Mengen des gelösten Stoffes angeführt. Die Werte von n und K sind aus den logarithmischen Kurven erhalten.

Tabelle 4.

Anfangskonzentration an Cu = 0,6480 g.

MnO ₂ angewandt in g	Endkonzentration C	x/m	
		gefunden	berechnet
0,5	0,6160	0,0641	0,06396
1,0	0,5903	0,0577	0,05777
1,5	0,5698	0,0522	0,05379
2,0	0,5482	0,0499	0,04960

Die Werte der letzten Spalte wurden berechnet nach der Gleichung $x/m = 0,1862 C^{2,21}$.

Tabelle 5.

Angewandte Menge MnO₂ = 0,5 g.

Anfangskonz. des gelösten Cu in g	Endkonzentration C	x/m	
		gefunden	berechnet
0,8101	0,7762	0,0678	0,06713
0,64805	0,6160	0,0641	0,06396
0,4860	0,4558	0,0604	0,06006
0,32405	0,2957	0,0567	0,05479
0,1620	0,1386	0,0468	0,04671

Die letzte Spalte wurde berechnet nach der Gleichung $x/m = 0,07079 C^{0,21}$.

Obwohl die Werte in allen diesen Tabellen mit demselben Adsorbens und demselben gelösten Stoff erhalten wurden, besteht noch ein ausgesprochener Unterschied in den Werten von n und K . Die große Differenz der Werte von n aus den Tabellen 3 und 5 ist bemerkenswert. Es zeigt dies, daß die Werte von x/m den Werten von C nicht proportional sind, sondern daß sie auch noch von anderen Faktoren beeinflußt werden.

Aus den mitgeteilten Versuchsergebnissen ergibt sich, daß die Werte von x/m beeinflußt werden durch verschiedene Faktoren, die bei einer vergleichenden Untersuchung nicht vernachlässigt werden dürfen. Merkwürdigerweise findet man diese Einflüsse gewöhnlich in den Fällen, wo chemische Affinitäten zwischen dem Adsorbens und dem gelösten Stoff auftreten. Bei rein capillaren oder Verteilungsadsorptionen, wie in dem Falle von Kohle und Essigsäure, werden die Werte von x/m wahrscheinlich von diesen Faktoren

überhaupt nicht beeinflußt.¹⁾ Es ist jedoch bekannt, daß die Adsorption von Ionen durch Kolloide in der Mehrzahl der Fälle chemischer Natur ist; und wo daher vergleichende Untersuchungen der Ionenadsorption durch Kolloide auszuführen sind, muß das Volumen des Gemisches, die Anfangskonzentration des gelösten Stoffes und die Masse des Adsorbens dieselbe sein. Hierdurch würden alle Unsicherheiten über die verglichenen Werte fortfallen. Unterläßt man eine dieser Vorsichtsmaßregeln, so kann man Fehler erhalten, deren Größe von Fall zu Fall verschieden ist.

Zusammenfassung.

1. Es wurde gezeigt, daß bei Ermittlung der Adsorption der Wert des an 1 Gramm Adsorbens adsorbierten Stoffes beeinflußt werden kann durch die Menge des verwendeten Adsorbens, durch die Anfangskonzentration und durch das Gesamtvolumen der Lösung, in der der Versuch ausgeführt wird. Dies trifft besonders zu bei den sogenannten chemischen Adsorptionen, wo eine große chemische Affinität zwischen Adsorbens und adsorbiertem Stoff besteht.

2. Bei jeder vergleichenden Untersuchung der Adsorption von Ionen durch ein Kolloid, wo gewöhnlich die Möglichkeit einer chemischen Anziehung zwischen Adsorbens und Ionen auftritt, ist es nützlich, das Volumen der Lösung, die Menge des Adsorbens und die Anfangskonzentration konstant zu halten, um auf diese Weise die Wirkungen dieser Faktoren auszuschalten.

¹⁾ Vgl. jedoch FODOR und SCHÖNFELD, l. c.

Allahabad (Indien), Allahabad University, Chemical Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 29. November 1927.

Absorption des Ammoniaks, der Kohlensäure, der Benzol- und Acetondämpfe durch Gele des TiO_2 und SnO_2 .

Von N. J. NIKITIN und W. J. JURJEW.

Mit einer Figur im Text.

Die Absorption von Ammoniak und Kohlensäure durch die Gele des TiO_2 und SnO_2 und einiger anderer Metalloxyde wurde mit Hilfe des statischen Verfahrens in dem von einem der Autoren in dieser Zeitschrift¹⁾ beschriebenen Apparate untersucht. Die Absorption der Benzol- und Acetondämpfe wurde auf dynamischem Wege unter Durchleiten eines mit Benzol- oder Acetondämpfen bei Zimmertemperatur gesättigten, trockenen Luftstromes durch eine geringe, in einem U-förmigen Röhrchen enthaltene Substanz bei konstanter Temperatur im Thermostaten untersucht.

Das Titandioxyd wurde durch Schmelzen der Titansäure (KAHLBAUM) mit Kaliumbisulfat, Zerreiben der Schmelze und Auflösen des entstandenen Titansalzes in Wasser dargestellt. Die wäßrige Lösung wurde mittels verdünnten Ammoniaks gefällt, der Niederschlag abfiltriert, sorgfältig gewaschen, erst bei $135-140^\circ$, dann bei 250° in trockenem Luftstrome getrocknet und zerrieben. Der Wassergehalt betrug danach $4,8\%$.

Das Zinndioxyd wurde durch Neutralisation mittels Ammoniak (Methylorange) einer 5% igen, etwas Ammoniumnitrat²⁾ enthaltenden Zinntetrachloridlösung dargestellt. Die Lösung wurde bis zum Sieden gebracht, der Niederschlag abfiltriert, gewaschen, getrocknet — erst bei 135° , dann bei 400° im trockenen Luftstrome. Das so dargestellte Präparat enthielt $0,9\%$ Wasser.

In der weiter angeführten Tabelle 1 sind die Größen der Absorption von trockenem Ammoniak durch $4,2717\text{ g}$ Titandioxyd und durch dieselbe Menge Zinndioxyd unter verschiedenen Drucken und bei verschiedenen Temperaturen angegeben. Vor der Absorptionsmessung wurden beide Präparate unter Erhitzen von der

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 154 (1926), 130.

²⁾ TREADWELL, Analyt. Chem. II (1923), 273.

in denselben enthaltenen Luft bis zu konstantem Röntgenvakuum befreit. Die Absorptionsgrößen sind in der Tabelle in Kubikzentimeter Ammoniak, auf 0° und 760 mm reduziert, ausgedrückt.

Tabelle 1.
Ammoniakabsorption durch 4,2717 g TiO_2 und SnO_2 .

Absorption durch SnO_2			Absorption durch TiO_2		
Temp. in Grad	Druck in mm	Absor- bierte cm^3	Temp. in Grad	Druck in mm	Absor- bierte cm^3
+ 13,5	79,4	49,8	+ 13,2	8,2	162,0
+ 13,5	458,6	72,8	+ 13,2	158,7	285,2
+ 13,5	672,4	81,3	+ 13,2	474,9	348,1
+ 13,5	738,9	84,3	+ 13,2	752,2	382,7
- 14,5	14,3	51,0	- 16,0	762,0	496,0
- 14,5	189,4	93,6			
- 14,5	461,1	121,5			
- 14,5	738,0	156,0			

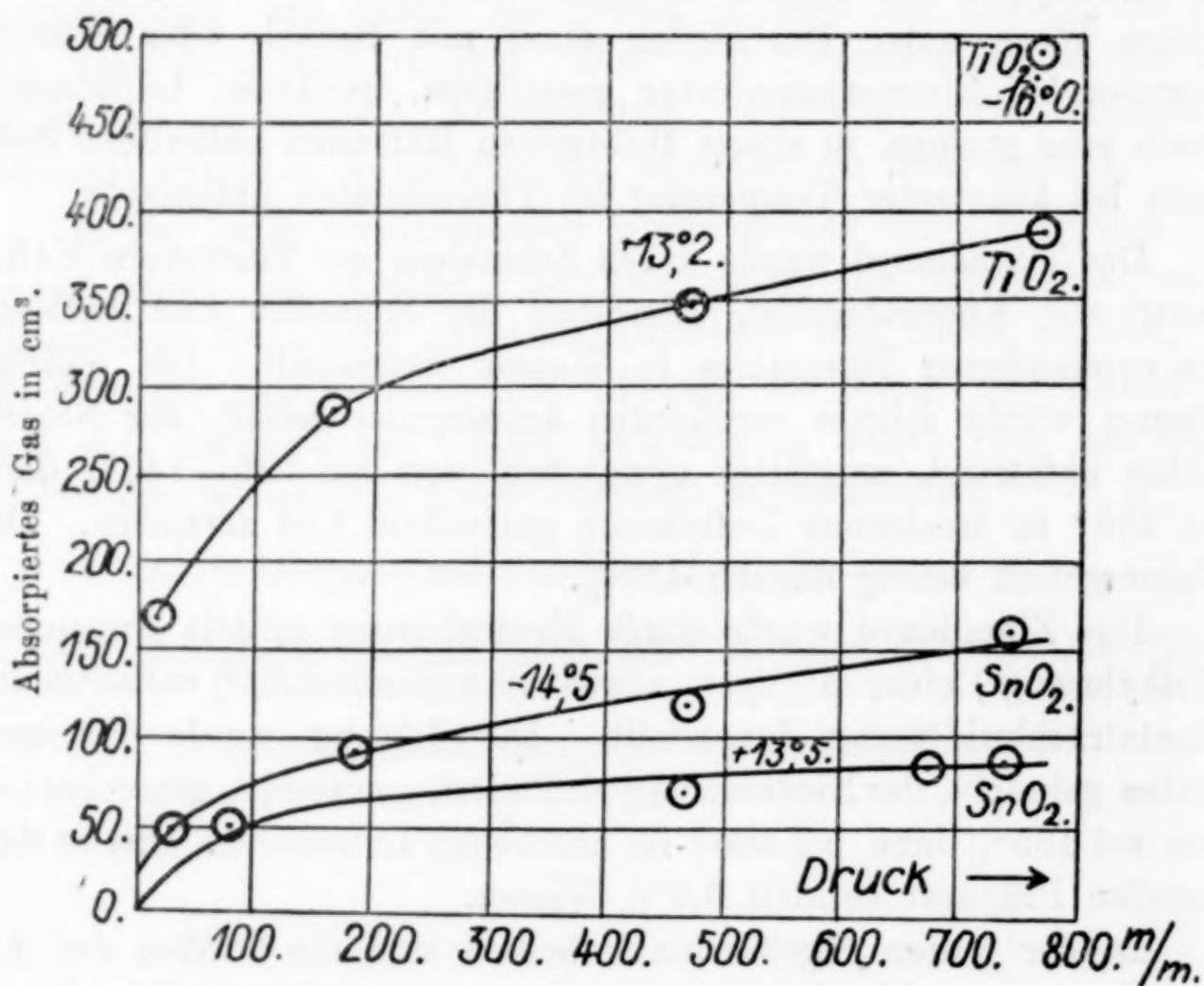


Fig. 1.

Das absorbierte Gas wurde mit Hilfe einer Quecksilberluftpumpe unter Erhitzen bis 250° beim TiO_2 und bis 300° beim SnO_2 abgepumpt. Bei länger andauernder Wirkung der Luftpumpe konnte man das Ammoniak auch bei viel niedrigerer Temperatur abpumpen. Die Absorption des Ammoniaks durch die

Gele des Titan- und Zinndioxyds ist zwecks größerer Anschaulichkeit in Form von Isothermen auf dem Diagramm Nr. 1 dargestellt.

Aus dem Diagramm und der Tabelle 1 ist zu ersehen, daß das Titandioxyd ein sehr gutes Ammoniakadsorbens darstellt. Bei normalem Druck und bei der Temperatur -16° , absorbiert Titandioxyd Ammoniak in einer Menge, die etwa 8,5% des Oxydgewichts ausmacht. Das Gel des Zinndioxyds ist in dieser Hinsicht viel schwächer. Beide Gele weisen eine erhöhte Steigerung der Absorption beim Sinken der Temperatur auf.

Andere von uns untersuchte Metalloxyde und zwei Schwefelverbindungen ergaben viel geringere Größen der Ammoniakabsorption im Vergleich zu der des Titandioxyds. Die Größen des Absorptionsvermögens derselben, auf Grund von Orientierungsversuchen, sind weiter in der Tabelle 2 angeführt. Die Kubikzentimeter des absorbierten Gases sind auf 0° und 760 mm reduziert und beziehen sich in allen Fällen auf dasselbe Substanzgewicht 4,2717 g.

Tabelle 2.

Ammoniakabsorption durch Metalloxyde.

Substanz	Trocknungs- temp. in Grad	Versuchstemp. in Grad	Ammoniak- druck in mm	Absorbierte cm ³
ZnO	125	17,6	729,9	17,2
HgO	125	17,2	666,3	30,1
MnO ₂	125	16,3	753,1	28,9
W ₂ O ₃	200	14,6	762,6	40,8
CuO	150	17,8	679,7	65,0

Beim Quecksilberoxyd war kein Gleichgewicht zu erzielen, das Ammoniak wurde langsam weiter absorbiert. Es findet hier eine chemische Reaktion statt.¹⁾

Absorption von CO₂ durch Gele des Titan- und Zinndioxyds. In der folgenden Tabelle 3 sind die Absorptionsgrößen in Kubikzentimeter CO₂, auf 0° und 760 mm reduziert angegeben, ebenso auch der Druck von CO₂ und die Temperatur, bei der die Absorption gemessen wurde. Die Substanzmenge war 4,2717 g.

Aus der folgenden Tabelle ist zu ersehen, daß die Absorption von CO₂ durch das Gel des Titandioxyds bedeutend ist. Zwei voneinander verschiedene Präparate (4,8% und 7,8% Wassergehalt) ergaben fast gleiche Absorption von CO₂. BISCHOFF und ADKINS²⁾, welche

¹⁾ MENDELJEFF, Die Grundlagen der Chemie, 491—492 (Russisch 1903).

²⁾ BISCHOFF und ADKINS, Journ. Amer. Chem. Soc. 47 (1926), 807—26.

die Beziehungen zwischen der katalytischen Aktivität und dem Absorptionsvermögen des Titandioxyds untersuchten, haben zweifach geringere Absorption von CO_2 erzielt, im Vergleich zu unserem Titandioxydpräparat.

Tabelle 3.

Absorption von CO_2 durch Gele von SnO_2 und TiO_2 .

Substanz	Trocknungs- temp. in Grad	Wasser- gehalt in %	Druck CO_2 in mm	Absorptions- temp. in Grad	Absorbierte cm^3
SnO_2	400	0,9	738,4	12,7	21,2
TiO_2	250	4,8	741,0	14,0	127,8
TiO_3	175	7,8	754,2	15,3	123,3

Absorption von Benzol- und Acetondämpfen durch die Gele des Titan- und Zinndioxyds. In der Tabelle 4 sind die Größen der Absorption der Benzol- und Acetondämpfe durch einige Präparate derselben Gele, die, wie oben beschrieben, dargestellt, angeführt. Die Absorption wurde in diesem Falle mittels des dynamischen Verfahrens gemessen. In der vierten Kolonne der Tabelle ist die Temperatur angegeben, bei welcher die Absorption der Dämpfe aus einem mit Benzol oder Aceton gesättigten trockenen Luftstrome stattfand.

Tabelle 4.

Absorption der Benzol- und Acetondämpfe durch die Gele von SnO_2 und TiO_2 .

Absorption von Benzol					Absorption von Aceton				
Gel	Substanz in g	% Wasser in derselben	Temp. des Versuches in Grad	Absorp- tion in %	Gel	Substanz in g	% Wasser in derselben	Temp. des Versuches in Grad	Absorp- tion in %
SnO_2	1,4689	12	14,3	6,4	SnO_2	4,6717	0,9	13,2	5,5
SnO_2	2,4970	0,9	13,2	7,0	TiO_2	0,4013	4,1	25,0	30,4
TiO_3	0,3272	4,8	14,9	32,0					

Aus den Daten der letzten Tabelle ist zu ersehen, daß TiO_2 bei der Temperatur $14,9^\circ$ 32% Benzol und bei 25° $30,4\%$ Aceton auf Gelgewicht absorbiert hat. Nach dem Absorptionsvermögen der Benzoldämpfe ist das Titandioxydgel den gewöhnlichen Präparaten des inaktiven Silicagels ähnlich.

Leningrad, Forstinstitut, 1. Februar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 15. Februar 1926.

Selenzellen als Colorimeter.

Von A. MICKWITZ.

Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

Über photometrische Messungen mit Selenzellen liegen zahlreiche Arbeiten aus älterer und neuerer Zeit vor.¹⁾

Die eigentlichen photometrischen Anordnungen der Selenzellen, bei denen diese den wesentlichen Bestandteil bilden, können in zwei Klassen eingeteilt werden^{2) 3)}:

I. Die Selenzelle ist das direkte Meßmittel.

Die Selenzelle wird nacheinander Lichtwirkungen verschiedener, aber wohlbekannter Intensitäten ausgesetzt, die Lichtströme notiert und zur Aufzeichnung der Eichkurve benutzt (Eichverfahren).

II. Die Selenzelle ist nur ein Vergleichsmittel. Die Selenzelle wird der zu untersuchenden und einer Vergleichslichtquelle in rascher Folge ausgesetzt, die Intensität der Vergleichslichtquelle so verändert, daß die gemessenen Wirkungen beider Lichtquellen einander gleich werden, und die Intensität des untersuchten Lichtes aus den Meßdaten errechnet; die Variierung der Intensität der Vergleichslichtquelle kann dabei durch Abstandsänderungen, rotierende Sektoren, Polarisierung, Absorptionskeile und anderes vorgenommen werden.⁴⁾

Es kann hier nicht näher auf die einzelnen photometrischen Meßverfahren mit Selenzellen eingegangen werden, da die vorliegende Abhandlung die colorimetrische Anwendbarkeit der Selenzellen zum Inhalte hat, doch da die Photometrie und die Colorimetrie verwandte Gebiete sind, möchte ich in aller Kürze auf die Mängel und Vorzüge der beiden photometrischen Meßverfahren hinweisen.

¹⁾ Literaturzusammenstellung über Lichtmessungen mit Selen: CHR. RIES, Das Selen (1918), 244.

²⁾ CHR. RIES, l. c. 241.

³⁾ W. JAENICHEN, Lichtmessungen mit Selen (1904), 4.

⁴⁾ F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie 123 ff., 132 ff. (1927).

Der Vorzug einer direkten Verwendung der Selenzelle als Meßmittel für photometrische Zwecke liegt im einfachen Aufbau der Apparatur, aber man kann ohne jedesmalige Benutzung einer Vergleichslichtquelle bei den Messungen nur Annäherungswerte erzielen, da die Selenzelleneigenschaften im Laufe der Zeit (selbst von Tag zu Tag) Schwankungen ausgesetzt sind.

Benutzen wir bei diesen Untersuchungen die Selenzelle lediglich als Vergleichsmittel, so können exakte Messungen ausgeführt werden, doch zeichnen sich die hierbei angewandten Apparate meist durch einen mehr oder weniger komplizierten Aufbau aus.¹⁾

Dennoch können wir, die Ergebnisse der Arbeiten auf diesem Gebiete zusammenfassend, die Vereinigung hoher Meßgenauigkeit mit einem einfachen Aufbau der Apparatur in der Selenzellenphotometrie als wohl ausführbar betrachten.²⁾

Dies legte mir den Gedanken nahe, die Selenzelle für optische Absorptionsmessungen in Lösungen zu benutzen und den Versuch einer Selenzellencolorimetrie zu unternehmen.

Der Vorzug dieser Methode, verglichen mit der gewöhnlichen Colorimetrie, würde die Ausschaltung des subjektiven Momentes sein, ein Umstand, welchen schon W. SIEMENS bei der Behandlung der Frage über die photometrische Anwendbarkeit der Selenzelle in seiner Arbeit³⁾ betonte.

Objektive Lichtabsorptionsmessungen in Lösungen sind zwar schon mit photoelektrischen Alkalimetallzellen ausgeführt worden; vor allem sind hier die Arbeiten von v. HALBAN und GEIGEL⁴⁾, v. HALBAN und SIEDENTOPF⁵⁾, v. HALBAN und EBERT⁶⁾ und v. HALBAN⁷⁾ zu nennen.

Hierher gehört auch die Abhandlung von S. P. REINMANN über die photoelektrische Zelle als Colorimeter.⁸⁾

Da aber die sachgemäß hergestellte Selenzelle in ihrer Lichtempfindlichkeit die photoelektrische Alkalimetallzelle bedeutend übertrifft und die Lichtstromstärke guter Selenzellen erheblich größer ist, schien mir der Versuch, ein colorimetrisches Verfahren mit Selen-

¹⁾ W. JAENICHEN, l. c. 21 ff.

²⁾ CHR. RIES, l. c. 240.

³⁾ Wied. Ann. 2 (1877), 534.

⁴⁾ v. HALBAN u. GEIGEL, Z. phys. Chem. 96 (1920), 214.

⁵⁾ v. HALBAN u. SIEDENTOPF, Z. phys. Chem. 100 (1922), 208.

⁶⁾ v. HALBAN u. EBERT, Z. phys. Chem. 112 (1924), 321, 359.

⁷⁾ v. HALBAN, Z. phys. Chem. 120 (1926), 268.

⁸⁾ Referat im Zentralbl. 1927 I, 2673.

zellen auszuarbeiten lohnend zu sein. In den letzten Jahren sind von A. HILGER¹⁾ Selenzellen in den Handel gebracht worden, die eine 100 mal größere Lichtempfindlichkeit als die Alkalimetallzellen besitzen sollen.

Optische Absorptionsuntersuchungen an Lösungen sind schon in älterer Zeit mit Selenzellen ausgeführt worden, und zwar wurden solche Versuche gleich nach dem Bekanntwerden der Lichtwirkung auf eine der kristallinen Selenmodifikationen unternommen.

Die Herstellung hochempfindlicher Selenzellen ist aber noch heutzutage mit manchen Schwierigkeiten verbunden, und so erscheint es begreiflich, daß die ersten Zellen eine im allgemeinen nur geringe Lichtempfindlichkeit besaßen und demzufolge quantitative Lichtmessungen mit ihnen kaum durchführbar waren; die ersten Arbeiten über optische Absorption, welche an der Wirkung auf eine Selenzelle beobachtet wurde, gehören in die 70er Jahre und sie konnten aus dem erwähnten Grunde nur qualitative Versuchsergebnisse zeitigen.

Im Jahre 1874 unternahm W. G. ADAMS²⁾ eine Reihe von Versuchen mit Selenzellen; er ließ unter anderem das auf die Selenzelle einwirkende Licht vorher verschiedene Absorbentia passieren ($K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$, rubin-orange-grünes und blaues Glas, auch Platten von Steinsalz, Alaun, Glimmer und Quarz) und kam zum Schluß, es sei „die Wirkung derjenigen Media, welche alle mehr chemisch wirkenden Strahlen absorbieren, nahe ebenso groß, wie ohne sie, so daß also die chemischen Strahlen nur eine sehr geringe Wirkung gaben.“³⁾ 1877 wurden optische Absorptionsbeobachtungen von FORSMANN in Lösungen mit einer Selenzelle ausgeführt⁴⁾; kurz zusammengefaßt ergab diese Arbeit folgendes:

Verschiedene gefärbte Lösungen, zwischen Selenzelle und Lichtquelle eingeschaltet, beeinflussen stark die Einwirkung der Lichtquelle auf die Zelle; in manchen Fällen glaubte der Verfasser beim Zwischenschalten einiger Absorbentia (z. B. $KMnO_4$, Se in konz. H_2SO_4 , $CrCl_3$) eine stärkere Wirkung des Lichtes auf die Zelle zu beobachten, als bei direkter Belichtung.⁵⁾

¹⁾ A. HILGER, *Zentralbl.* 1926 I, 2389.

²⁾ Ref. der Arb. in *Wied. Ann.* 159 (1876), 622.

³⁾ l. c. 625.

⁴⁾ *Wied. Ann.* 2 (1877), 513.

⁵⁾ FORSMANN, l. c. 518, 519.

Das Ziel meiner vorliegenden Arbeit war zunächst die colorimetrische Anwendbarkeit der Selenzellen zu prüfen und weiterhin die eventuelle Konstruktion eines Selenzellencolorimeters auszuarbeiten, wobei ich größtmögliche Einfachheit der Apparatur mit hoher Meßgenauigkeit zu vereinigen suchte.

Die Absorptionsmessungen.

I. Vorversuche.

Bei Lichtmessungen mit Selenzellen liegt die größte Schwierigkeit in den bekannten Trägheitserscheinungen der Zellen, die sich darin äußern, daß einerseits bei Belichtung mit einer konstanten Lichtquelle die Selenzelle nicht sofort einen entsprechenden Leitwert annimmt, sondern zuerst einen (im allgemeinen) rapiden Anstieg der Leitfähigkeit erfährt und späterhin, bei andauernder konstanter Belichtung, weitere langsamer werdende Änderungen des Widerstandes zeigt (Fig. 1); andererseits steigt der Widerstand der Zelle

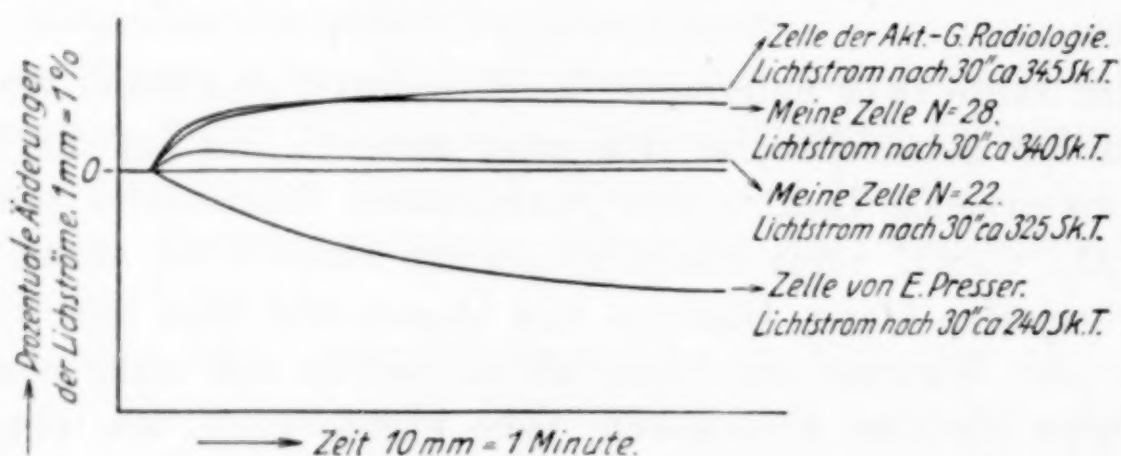


Fig. 1. Prozentuale Änderungen der nach 30'' Belichtung gemessenen Lichtströme der Zellen bei andauernder konstanter Belichtung.

nach eingetretener Verdunkelung erst rasch an und nimmt weiterhin immer langsamer zu; dazu ist noch zu bemerken, daß der Zellendunkelwiderstand Schwankungen aufweisen kann.

Die colorimetrische Benutzung einer Selenzelle als direktes Meßmittel in analoger Weise, wie bei den eingangs erwähnten photometrischen Messungen, würde also mit denselben Fehlern behaftet sein, wie es bei den entsprechenden Lichtmessungen der Fall ist.

Als Beispiel der Veränderlichkeit des Selenzellendunkelwiderstandes sei hier auf die Tabelle 1 verwiesen, wo die Werte für den elektrischen Strom, bei 2 Volt Spannung an der Zelle, an verschiedenen Tagen vermerkt sind; die Zelle wurde vor jeder Messung etwa 24 Stunden lang im Dunkeln gehalten.

Tabelle 1.

Datum	Dunkelstrom in Skalenteilen	Datum	Dunkelstrom in Skalenteilen
28. Oktober 1927	247	14. November 1927	239
1. November	242	2. Dezember	245
3. "	243	5. "	233
7. "	231	9. "	236
9. "	257 — max.	13. "	224 — min.
10. "	252	14. "	228

Die Leitfähigkeit der Zelle ist somit nicht unbedeutenden Schwankungen ausgesetzt, die bei den Messungen, falls unberücksichtigt, zu groben Fehlern führen müssen. Analog den photometrischen Verfahren, bei denen die Selenzelle nur als Vergleichsmittel benutzt wird, könnte man zwar auch bei den selencolorimetrischen Messungen eine Vergleichslösung des untersuchten Stoffes in bekannter Konzentration verwenden, wobei die Schichtstärke dieser Lösung variabel gestaltet und bei der Ausführung colorimetrischer Messungen so eingestellt werden müßte, daß die Einwirkungen des Lichtes ein und derselben Lichtquelle nach abwechselndem Durchlaufen der zu analysierenden Lösung und der Vergleichslösung einander gleich würden; da jedoch die praktische Ausführung dieses Gedankens zu einer recht komplizierten Apparatur führen müßte, schien es mir zweckmäßiger zu sein, folgenden Versuchsweg einzuschlagen: die auf ihre Absorptionsfähigkeit zu untersuchenden Lösungen mit der Absorption einer ebenso starken Wasserschicht zu vergleichen.

Mein Gedankengang war dabei folgender: es sollten zunächst Lösungen des untersuchten Stoffes in verschiedenen, aber wohl bekannten Konzentrationen hergestellt werden, diese, bei gleicher Schichtstärke, mit dem Lichtstrom bei zwischengeschaltetem reinem Wasser einzeln verglichen und die gefundenen Absorptionswerte auf ein und denselben „Wasserlichtstrom“ umgerechnet werden. Auf diese Weise konnte eine Lichtabsorptionskurve des untersuchten Stoffes gewonnen werden, welche die Abhängigkeit des Lichtstromes von der Konzentration zum Ausdruck bringen sollte; dabei konnte angenommen werden, daß die Schwankungen der Zelleneigenschaften keinen störenden Einfluß haben würden, da sie sich bei zwischengeschaltetem Wasser in demselben Maße geltend machen müßten, wie bei den zwischengeschalteten Lösungen.

Daß dieses selencolorimetrische Meßverfahren die gemachten Voraussetzungen bestätigt hat, soll im folgenden gezeigt werden.

Einen mehr oder weniger konstanten Leitwert bei konstant gehaltener Belichtung erreicht die Selenzelle in vielen Fällen erst nach mehreren Stunden und ebenso braucht sie Stunden, um nach eingetretener Verdunkelung sich vollständig zu erholen.

Es liegt auf der Hand, daß bei Lichtmessungen diese Grenzwerte im allgemeinen nicht in Betracht kommen.

Andererseits sehen wir bei intermittierender Belichtung¹⁾ mit einer konstanten Lichtquelle, wobei die Zelle zu wiederholten Malen immer ein und dieselbe Zeit lang belichtet wird und danach jedes Mal gleich lange verdunkelt, folgendes:

Nehmen wir an, daß die Belichtungszeiten = 20'', die Erholungszeiten (= Verdunkelung der Zelle) = 40'' betragen. Die entsprechenden Lichtströme von Anfang der Belichtung (0'') bis zum Schluß der Belichtung (20'')²⁾ zeigen bei den ersten Belichtungen höhere Werte, doch werden sie nach kurzer Zeit (etwa 4—6 intermittierenden Belichtungen) praktisch konstant, und diese „reinen Lichtströme“ können zu Messungen benutzt werden. A. PFUND hat in seiner Arbeit gezeigt³⁾, daß bei kleinen Belichtungszeiten (bei der Versuchsanordnung von PFUND 12,5'') diese Messungsmethode mit der Selenzelle durchaus zuverlässige Resultate liefert.

Doch selbst bei Belichtungszeiten von 20'' mit nachfolgender Erholungszeit von 40'' lassen sich, wie im folgenden gezeigt wird, brauchbare Messungen durchführen.

Kürzere Belichtungszeiten waren bei meinem Spiegelgalvanometer schwer anzuwenden, da einerseits die Schwingungen zu lange dauerten, andererseits die Zellen in den ersten Sekunden während einer Belichtung zu starke Widerstandsänderungen zeigten, wodurch genaue Notierungen der Belichtungslage außerordentlich erschwert wurden; erst nach etwa 20'' konnten die Ablesungen sicher durchgeführt werden.

A. PFUND benutzte eine automatische Ein- und Ausschaltung der Lichtquelle, doch suchte ich dieses zu umgehen, um eine möglichst einfache Apparatur zur Hand zu haben, die ohne Schwierigkeiten aufgebaut und benutzt werden kann; ich belichtete bzw. verdunkelte die Zelle nach der Uhr, wobei die Zeiträume möglichst gleichmäßig eingehalten wurden.

¹⁾ CHR. RIES, l. c. 133, 136, 241, 242.

²⁾ CHR. RIES, l. c. 67. „Differenzströme“, „lichtelektrische Ströme“ oder „Selenströme“.

³⁾ *Phys. Zeitschr.* 13 (1912), 507.

Die folgende Zahlenreihe enthält die mit einer Selenzelle (der Akt.-G. „Radiologie“ Berlin) erhaltenen reinen Lichtströme in Skalenteilen des Spiegelgalvanometers ausgedrückt, bei den gewählten Belichtungszeiten von 20" und Erholungszeiten von 40"; die Spannung an der Zelle betrug 3,3 Volt:

[142, 125, 124, 122,5]; 121,5, 121,5, 121,2, 121,0, 119,5, 122,0, 121,0;

wobei der Mittelwert = 121 Skalenteile und der mittlere Fehler jeder einzelnen Notierung:

$$f = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \pm 0,5 \text{ Skalenteile beträgt.}$$

Anfänglich benutzte ich Selenzellen, welche von mir nach dem FRITTS-ULJANIN'schen Typus¹⁾ gebaut waren; da aber meine Zellen, mit denen die Vorversuche ausgeführt wurden, keine große Lagerungszeit besaßen, und das lichtempfindliche Selen selbst noch monatelang nach der Herstellung größere Dunkelwiderstandsschwankungen zeigen kann, wurden von mir auch einige Handelsfabrikate ausprobiert, unter welchen die Zelle der Akt.-G. „Radiologie“ Berlin sich als für meine Zwecke besonders geeignet erwies. (Diese Zelle bezeichne ich weiterhin als Zelle „R“).

Die meisten Selenzellen zeigen eine maximale Empfindlichkeit im roten Teil des Spektrums, und zwar bei etwa 700 $\mu\mu$; sie eignen sich somit besonders zur Untersuchung von rot-Licht absorbierenden Lösungen.

Doch hat DIETRICH gezeigt²⁾, daß die Farbenempfindlichkeit der Selenzellen durch die Herstellungsart (Höhe der Sensibilisierungstemperatur, Dauer des Ausglühens, Geschwindigkeit der Abkühlung) beeinflußt werden kann, wobei es in der Hand des Experimentators liegt, auch blau-Licht-empfindliche Zellen herzustellen.

Die von mir in dieser Richtung angestellten Versuche sind noch nicht abgeschlossen, und es werden zunächst die Ergebnisse mit gegen rotes Licht empfindlichen Zellen mitgeteilt.

Es sei nur darauf hingewiesen, daß gegen blaues Licht empfindliche Selenzellen besonders bei gelben Lösungen von großem Werte sein müssen; meine diesbezüglichen Erfahrungen zeigten mir, daß selbst bei sehr geringen Konzentrationen von z. B. K_2CrO_4 ein starker Abfall des Lichtstromes zu bemerken war; bei einer etwa

¹⁾ CHR. RIES, l. c. 58.

²⁾ *Phys. Rev. of the Amer. Phys. Soc.* 4 (1914), 467.

0,02%igen K_2CrO_4 -Lösung wurde z. B. eine Schwächung des Lichtstromes von etwa 45% beobachtet.

Die von mir benutzte Apparatur bestand aus folgenden Teilen: In einem innen geschwärzten Pappkasten von $60 \times 10 \times 7,5$ cm Größe war an einer Seite die Selenzelle angebracht; vor der Zelle befestigte ich einen photographischen Schlitzverschluß; weiterhin, in einer Entfernung von 15 cm von der Zelle, diente mir als Lichtquelle eine PHILIPPS-Automobilbirne, die für eine Spannung von 6–8 Volt eingerichtet war; bei meinen Versuchen heizte ich die Lampe bei 7,0 Volt mit einem Stromverbrauch von etwa 0,5 Amp. Die Selenzelle wurde in einen Stromkreis von Batterie und Spiegelgalvanometer eingeschaltet.¹⁾ Die Spannungen an der Lampe und der Zelle und der Stromverbrauch der Lampe konnten während der Messungen mit einem Präzisionsvoltmeter und einem Ampere-meter dauernd kontrolliert werden.

Zwischen Lichtquelle und Selenzelle schob ich die zu untersuchenden Absorptionslösungen, in Probiergläser von rund 25 mm Außendurchmesser eingefüllt.

Alle für diesen Zweck benutzten Probiergläser hatte ich aus Glasröhren geschnitten, die möglichst gleiche Durchmesser an ihren Enden und untereinander aufwiesen und möglichst gleichmäßig rund waren; außerdem habe ich die so hergestellten Absorptionsprobiergläser folgendermaßen geeicht: Die zu untersuchenden Gläser wurden alle mit H_2O , bzw. einer CuSO_4 -Lösung ein und derselben Konzentration gefüllt und aus der untersuchten Serie diejenigen ausgesondert, welche unter gleichbleibenden Bedingungen ein nahezu gleiches Absorptionsvermögen zeigten.

Zur Heizung der Lampe diente eine 8-zellige Edison-Akkumulatorenatterie. In vielen Fällen konnte die Spannung für die Selenzelle ebenfalls dieser Batterie entnommen werden; bei einzelnen Zellen, deren Widerstände hoch waren, benutzte ich eine kleine Bleiakkulatorenatterie von 60 Volt, wobei ich wahlweise die Spannung von 10 zu 10 Volt variieren konnte.

¹⁾ Das von mir benutzte Spiegelgalvanometer nach KOHLRAUSCH [*Wied. Ann.* 15 (1882), 554], von HARTMANN u. BRAUN erbaut, hatte bei eingeschobener Kupferkammer und Hintereinanderschalten von 2×740 Windungen einen Widerstand von etwa 72Ω und eine Empfindlichkeitsgrenze von etwa $1,5 \times 10^{-7}$ Amp.

Die Messungen führte ich folgendermaßen aus:

Nach Einschalten der Heizspannung ließ ich die Lampe etwa $\frac{1}{2}$ Stunde brennen, da die ausgeruhte Batterie anfänglich einen größeren Spannungsabfall zeigte; nach Verlauf dieser Zeit blieb die auf 7,0 Volt eingestellte Spannung längere Zeit nahezu konstant.¹⁾

Die 0-Lage des Spiegelgalvanometers wurde notiert.

Darauf legte ich eine Spannung an die Selenzelle an, wobei die Höhe der Spannung von dem Widerstande der Zelle, von den Zelleneigenschaften und dem benutzten Meßbereich des Spiegelgalvanometers abhing.

Es folgte die Notierung der Dunkelstromlage des Spiegelgalvanometers.

Zwischen Zelle und Lichtquelle schob ich das Absorptionsprobierringlas mit reinem Wasser; nach der Uhr öffnete ich den Verschuß, notierte gleichzeitig die „Dunkellage“, belichtete die Zelle 20“, notierte den Ausschlag und verdunkelte gleichzeitig die Zelle, schob an Stelle des Wassers die zu untersuchende Lösung, ließ die Zelle sich 40“ ausruhen, notierte die Dunkellage, öffnete gleichzeitig den Verschuß, belichtete wieder 20“, notierte den Ausschlag und verdunkelte gleichzeitig die Zelle, schob wieder zwischen

Lichtquelle und Zelle das Absorptionsglas mit reinem Wasser und wiederholte diese Messungen so lange, bis einige aufeinander folgende Galvanometerausschläge bei gleichen Belichtungsbedingungen der Selenzelle praktisch gleich wurden.

Die während der Belichtungen der Zelle gemessenen Lichtströme konnten direkt in Skalenteilen angegeben werden, da die

¹⁾ Späterhin wurden die Spannungen an der Lampe (Rheostat von SCHAUB mit Feineinstellung) und der Zelle (potentiometrisch) während der Messungen nach Möglichkeit auf gleichbleibender Höhe gehalten.

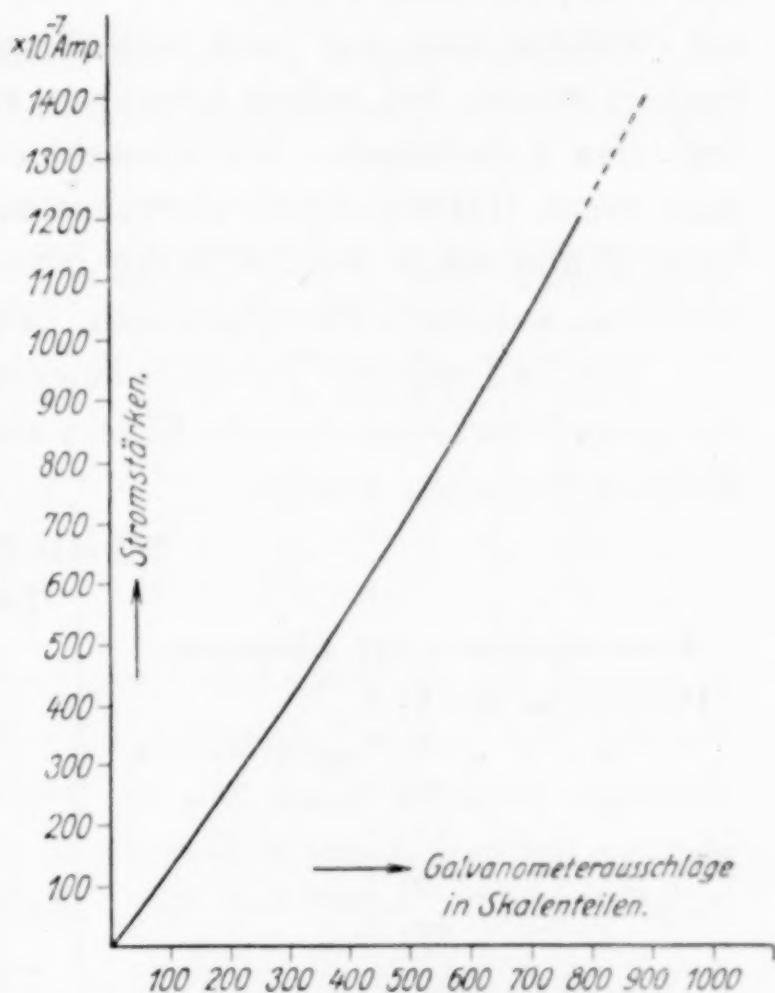


Fig. 2. Die Eichkurve des Spiegelgalvanometers beim Hintereinanderschalten von $2 \cdot 740$ Windungen; Widerstand etwa 72Ω .

Eichkurve des Spiegelgalvanometers in den benutzten Meßbereichen einen nahezu geradlinigen Verlauf hatte (vgl. Fig. 2).

Es wurden nun Lösungen des zu untersuchenden Stoffes in verschiedenen Konzentrationen mit einer gleich starken Wasserschicht nach dem beschriebenen Verfahren verglichen, der Wasserlichtstrom = 200 (bzw. 300) Skalenteile gesetzt und die entsprechenden Lichtströme für die untersuchten Konzentrationen errechnet.

Die ersten Versuche wurden mit unfiltriertem weißem Lichte ausgeführt; späterhin kamen Lichtfilter in Anwendung, wobei bei den Absorptionsmessungen von rot-Licht absorbierenden Lösungen als Rotfilter eine auf Glas aufgetragene Schicht amorphen Selens benutzt wurde, bei gelben Lösungen ein blaues Doppelfilter: 1. eine auf Glas aufgetragene Gelatineschicht, die nach dem Eintrocknen (und event. Härten) durch abwechselndes Baden in einer $K_4[Fe(CN)_6]$ -Lösung und einer $FeCl_3$ -Lösung blau gefärbt wurde. 2. Ein Gelatinefilter, welches mit Methylviolett, bzw. Gentianaviolett gefärbt war.¹⁾

Tabelle 2 zeigt die Resultate einer Serie von Absorptionsmessungen, die unter Benutzung eines Se-Filters an $CuSO_4$ -Lösungen von $0 - \frac{1}{100}$ g Mol/Ltr. erhalten wurden.

Tabelle 2.

Konzentrationen der Lösungen:					Die Messungen ausgeführt mit Zelle				
Probierglas Nr. 5: 0					Nr. 28 am 21. Juni 1927.				
" " 8: $\frac{2}{1000}$ g Mol/Ltr.					Spannung an der Lampe				
" " 15: $\frac{4}{1000}$ " "					vor der Messung: 7,0 Volt.				
" " 17: $\frac{6}{1000}$ " "					nach " " 7,0 "				
" " 19: $\frac{8}{1000}$ " "					Spannung an der Zelle				
" " 27: $\frac{1}{100}$ " "					vor der Messung: 4,0 Volt.				
					nach " " 4,0 "				
					Das Se-rot-Filter wurde benutzt.				

0-Lage des Spiegelgalvanometers: 135.

	$E^*)$	A		E	A		E	A		E	A		E	A	
5	370	630]	5	465,0	652,8	5	467,3	652,6	5	468,5	654,2	5	470,8	655,6
8	450	633		15	466,2	636,0	17	469,0	629,0	19	471,0	625,0**)	27	473,4	617,5
5	457,2	647		5	465,8	652,7	5	467,0	651,0	5	468,8	654,2	5	471,0	660
8	461,6	641		15	468,0	638,5	17	470,0	629,8	19	472,0	623,6	27	474,8	620,2
5	462,8	652,1								5	469,4	654,2	5	471,9	660,4
8	465,5	645,1								19	472,8	624,2			

*) E Erholungslage = Dunkellage
A Ausschlagslage = Belichtungslage } in Skalenteilen.

**) Die Notierung unsicher.

¹⁾ Zum Teil aus G. PRINGSHEIM: Über die Herstellung von Gelatinefarbfiltern für physiologische Versuche, *Ber. d. D. Botan. Ges.* 37 (1919), 184.

Die entsprechenden reinen Lichtströme = Belichtungslage minus Dunkellage
in Skalenteilen:

	5	8	5	15	5	17	5	19	5	27
	189,8	179,4	187,8	169,8	185,3	160,0	—	—	—	144,1
	189,3	179,6	186,9	170,5	184,0	159,8	185,4	151,6	189,0	145,4
							184,8	151,4	188,5	
Mittelwerte:	189,5	179,5	187,4	170,2	184,7	159,9	185,1	151,5	188,8	144,8

Bei Wasserlichtstrom = 200 Skalenteile:

Konzentrationen .	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01	g Mol/Ltr.
Probiergläser NN	8	15	17	19	27	
Lichtströme . . .	190,2	182,1	172,7	163,6	153,4	

Tabelle 3 zeigt die mit Zelle Nr. 28 an verschiedenen Tagen erhaltenen Mittelwerte von Absorptionsmessungen an CuSO_4 -Lösungen.

Tabelle 3.

Konzentrationen: 0	0,001	0,002	0,004	0,006	0,008	0,01 g Mol/Ltr.	Datum	Mittl. Spann. an der Zelle
200	195,0	—	180,0	171,3	163,6	153,0	8. Juni 1927	3,5 Volt
200	194,8	—	—	172,4	—	157,0	9. „	3,5 „
200	—	189,2	180,9	171,8	164,2	154,1	13. „	3,4 „
200	—	190,2	182,1	172,7	163,6	153,4	21. „	4,0 „
200	—	187,2	181,4	173,3	163,4	157,6	21. „	2,6 „
200	—	193,9	184,4	174,8	163,4	157,0	23. „	4,5 „

Es ist aus dieser Tabelle zu ersehen, daß die Höhe der Spannung an der Zelle einen Einfluß auf die Absorptionskurve hat und folglich zu beachten ist, daß die Spannung an der Zelle konstant gehalten werden muß, wenn es sich um genaue Messungen handelt, zumal da die Empfindlichkeit der Zelle von der Höhe der angelegten Spannung abhängig ist.¹⁾

Besonders deutlich ist der Einfluß der Spannung auf die Absorptionskurve bei stark verdünnter Lösung (0,002 g Mol/Ltr. etwa 0,013% met. Cu) zu sehen.

Bei nahezu gleicher Spannung an der Zelle (die Messungen vom 8., 9. und 13. Juni) läßt sich die Abhängigkeit der gemessenen Lichtströme von der Konzentration mit guter Annäherung durch die Gleichung:

$$y = 200 - 5,07x + 0,07x^2$$

wiedergeben, wo y den der Konzentration x entsprechenden Lichtstrom bezeichnet.

¹⁾ CHR. RIES, l. c. 77.

Setzen wir für x die Konzentrationen in Tausendstel Gramm-Mol/Ltr. ein, so erhalten wir:

Tabelle 4.
Lichtströme:

Konzentrationen	erhält (mittel)	berechnet
$x = 0$	(200)	(200)
$x = 1$	194,9	195,0
$x = 2$	189,2	190,1
$x = 4$	180,5	180,8
$x = 6$	171,8	172,1
$x = 8$	163,9	163,9
$x = 10$	154,7	156,3

II. Die Arbeitsmethode mit dem Absorptionskasten.

A. Untersuchungen an CuSO_4 - und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen.

Auf Grund der oben mitgeteilten Vorversuche mit Probiergläsern, die mir zur allgemeinen Orientierung in der Frage über die Brauchbarkeit der Selenzelle als Colorimeter dienten, glaubte ich annehmen zu können, daß die Benutzung optisch einwandfreierer Absorptionsgefäße genauere Resultate liefern würde.

Aus diesem Grunde wurde bei der Firma Hegershoff-Leipzig nach meinem Entwurf ein Absorptionskasten aus weißem Spiegelglas mit 12 Kammern und einer Verschlußplatte bestellt. Jede Absorptionskammer sollte die Maße 10,00 mm \times 20 \times 30 mm haben, wobei also das Volumen 6 cm³ groß ist.

Die Spiegelglaswände waren 3 mm stark.

Die Schichtstärken der Absorptionskammern Nr. 1 und Nr. 12 ergaben aber bei der Messung mit dem Mikrometer von außen einen Unterschied von 0,21 mm. Die Messung der einzelnen Absorptionskammern zeigte außerdem keine gleichmäßige Divergenz von Nr. 1 bis 12, sondern ein Minimum der Schichtstärke bei Nr. 8 (9,842 mm) und weiterhin bis Nr. 12 einen Zuwachs bis 9,880 mm.

Folgende Mittelwerte wurden für die Schichtstärken der einzelnen Absorptionskammern erhalten:

Nr. der Absorptionskammern	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
von außen mit dem Mikrometer gemessen in mm	9,974	9,925	9,894	9,873	9,852	9,850	9,845	9,842	9,855	9,870	9,873	9,880

Die Prüfung des Absorptionskastens auf die Lichtabsorption der einzelnen Kammern führte zu folgenden Ergebnissen:

Tabelle 5.

I. Absorptionskasten leer; geprüft in blauem Licht. Datum: 15. Septbr. 1927.

Nr. der Ab- sorptionskammern	1	2	3	4	5	6	7	8	
Lichtströme in Skalenteilen	[115,6 114,7 114,6 113,5]	116,0 114,7 114,5 114,4	116,4 115,0 114,9 114,1	114,9 115,2 114,4 114,2	116,2 115,8 115,1 114,5	116,1 115,4 115,1 114,9	116,8 116,0 115,3 113,7	115,8 115,0 113,9 115,1	Mittel daraus:
Mittelwerte:	114,05	114,45	114,5	114,3	114,8	115,0	114,5	114,5	114,51
Abweichungen vom allg. Mittel in Skalenteilen	-0,46	-0,06	-0,01	-0,21	+0,29	+0,49	-0,01	-0,01	

Spannung an der Lampe vor den Messungen: 6,9 Volt
" " " " nach " " 6,84 "
" " " " vor " " 3,14 "
" " " " nach " " 3,12 "
Die Messungen mit Zelle „R“ ausgeführt.
Die Reihenfolge der Messungen: Nr. 1—8; Nr. 8—1; Nr. 1—8 usw.

Durch diese Reihenfolge sollte der störende Einfluß des Nachlassens der Spannung nach Möglichkeit ausgeglichen werden; außerdem wurden nur die beiden letzten Zahlenreihen in Rechnung genommen und zwar mit der Absicht Lichtstromwerte zu erhalten, die durch möglichst konstante Belichtung der Zelle ausgelöst wurden.

Die Messungen zeigen somit, daß die Lichtabsorption der einzelnen Kammern bei leerem Kasten als untereinander praktisch gleich zu bezeichnen ist.

Tabelle 6.

II. Die einzelnen Absorptionskammern mit einer CuSO₄-Lösung von 0,500% met. Cu beschickt.¹⁾ Ein Se-rot-Filter benutzt. Datum: 24. Januar 1928.

Nr. der Absorptionskammern	1	2	3	4	5	6	7	8	
Lichtströme in Skalenteilen	[107,5 86,4 86,0]	92,7 87,2 86,5	90,5 87,5 87,3	89,0 87,7 87,1	87,2 88,2 87,8	88,3 88,2 87,8	88,9 88,2 88,7	83,3 88,9 88,2	
Mittelwerte:	86,2	86,9	87,4	87,4	88,0	88,0	88,5	88,6	
Schichtstärken der Lösungen in mm	9,97	9,93	9,89	9,87	9,85	9,85	9,85	9,84	

Spannung an der Lampe 7,0 Volt } Zelle 2,0 " dauernd.
Die Messungen mit "Zelle „R“ ausgeführt. Die Reihenfolge der Messungen:
Nr. 1—8, Nr. 8—1, Nr. 1—8 usw.

¹⁾ Um Verdunstung der Lösungen während der Messungen nach Möglichkeit zu vermeiden, wurde die Verschlußplatte eingefettet.

Diese Messungsreihe zeigt somit, daß bei gleicher Konzentration einer Lösung in den einzelnen Absorptionskammern die Differenzen in den Schichtstärken der Lösungen einen deutlichen Einfluß zeigen. Diese Prüfmessungen wurden auf die ersten 8 Absorptionskammern beschränkt, da die übrigen 4, wie es wohl angenommen werden konnte, kein wesentlich anderes Verhalten zeigen würden.

Sämtliche Messungen wurden auf eine Schichtstärke der Lösungen von 10,00 mm bezogen, die Dicke der Spiegelglaswände überall als = 3 mm gesetzt und die Korrektur folgendermaßen ausgeführt:

Z. B. Absorptionskammer Nr. 5 wurde mit einer CuSO_4 -Lösung von 0,400% met. Cu gefüllt. Die Vergleichsabsorptionsmessungen mit reinem Wasser in Nr. 8 ergaben folgende Werte: Wasser 348,2, 348,3; Mittel 348,25; 0,400% Kupfersulfatlösung: 141,0, 139,7; Mittel 140,4; setzen wir: Wasserlichtstrom = 300, so berechnet sich der Lichtstrom der untersuchten CuSO_4 -Lösung auf 120,9 Skalenteile; nun ist aber die Schichtstärke der Lösung in Nr. 5 nur 9,852 mm.

Eine 0,400%ige CuSO_4 -Lösung bei einer Schichtstärke von 9,852 mm zeigt aber, nach dem Grundgesetz der Colorimetrie, dieselbe Absorption, wie eine 0,394%ige CuSO_4 -Lösung bei 10,00 mm Schichtstärke.

Der Wert für den gefundenen Lichtstrom = 121,0 wurde also bei der Gewinnung der Eichkurve bei 0,394% met. Cu eingetragen.

Bei der Analyse einer Kupfersulfatlösung wurde die Korrekturrechnung folgendermaßen ausgeführt, z. B.: Eine CuSO_4 -Lösung von 0,450% met. Cu (berechnet) wurde in Nr. 11 eingefüllt. Die Vergleichsmessungen wurden mit Wasser in Nr. 8 ausgeführt.

Erhalten wurde: Lichtstrom bei Nr. 8 (Wasser): 302,0, 301,4; bei Nr. 11: 104,7, 103,9; Mittelwerte: 301,7 und 104,3; setzen wir wiederum den Wasserlichtstrom = 300, so erhalten wir für die analysierte Lösung (in Nr. 11) = 103,7; aus der CuSO_4 -Absorptionskurve entnehmen wir den Wert: 0,442%; die Absorptionsschicht in Nr. 11 ist aber nur 9,873 mm stark; wäre die Schichtstärke der untersuchten Lösung = 1,00 mm, so müßten die Absorptionsmessungen einen 9,873 mal geringeren und bei 10 mm Schicht einen 10 mal höheren %-Gehalt ergeben; somit läßt sich die gesuchte Konzentration der Lösung aus der Gleichung:

$$C_g = C_e \cdot \frac{10,00}{9,87}$$

berechnen, wo C_g die gesuchte und C_e die aus der Kurve entnommene Konzentration ist, und wir erhalten den Wert: 0,448% Cu, anstatt der berechneten 0,450%.

Aus den folgenden Tabellen 7 und 8 sind die Messungsergebnisse zu entnehmen, welche zur Gewinnung der Absorptionskurven von CuSO_4 - resp. $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen dienen. Fig. 3 veranschaulicht die Kurven.

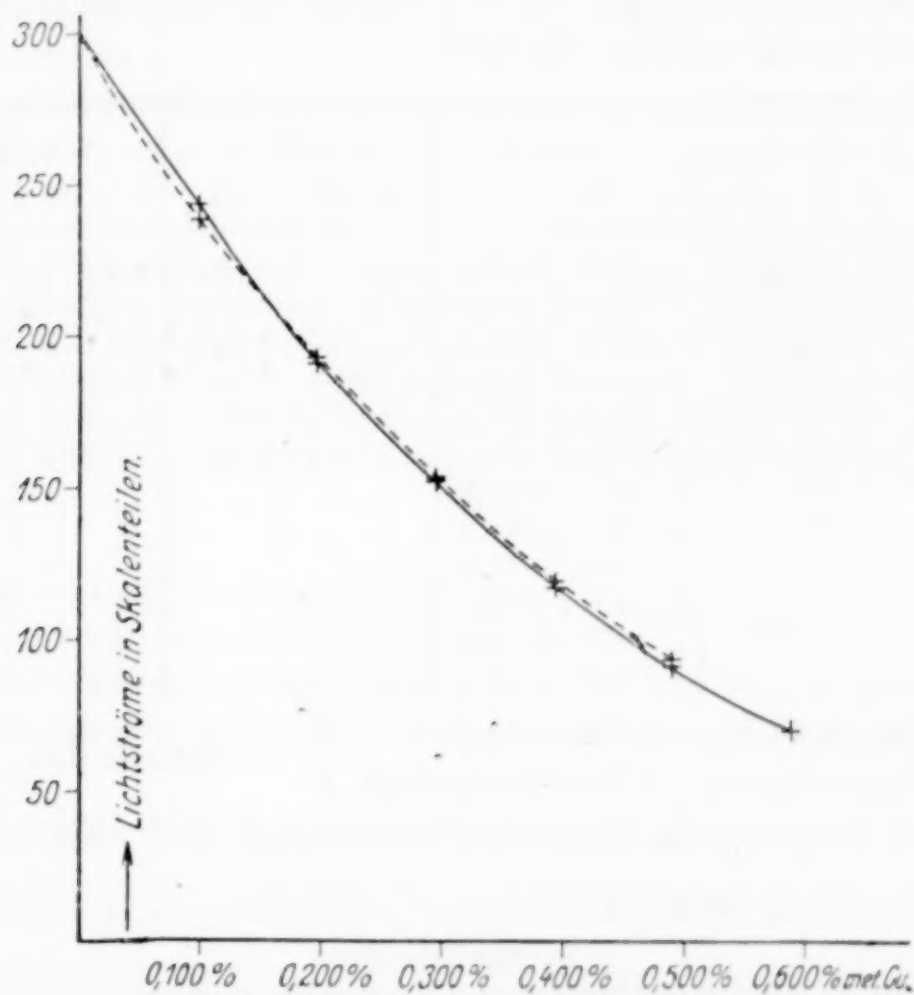


Fig. 3. Absorptionskurven von $\left\{ \begin{array}{l} \text{Kupfersulfat (—)} \\ \text{Kupfernitrat (---)} \end{array} \right.$
Schichtstärke der Lösungen — 10,00 mm.

Die CuSO_4 -Lösungen wurden durch entsprechende Verdünnung einer Vorratslösung hergestellt, welche bei direkter gewichtsanalytischer Bestimmung einen Gehalt von 0,1871 g Cu in 10 cm³ zeigte.

Zur Herstellung der $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen ging ich von 1,000 g elektrolytischem Kupfer aus, welches ich in Salpetersäure auflöste, zur Trockne verdampfte und mit Wasser aufnahm, dem ich, zur Vermeidung der Bildung basischer Kupfernitrate, einige Tropfen Salpetersäure zugab.

Die ersten Notierungen bei den Vergleichsmessungen der Lichtströme der einzelnen Lösungen mit dem Wasserlichtstrom wurden aus den eingangs erwähnten Gründen in der Regel nicht in Rechnung gezogen.

Tabelle 7.

Absorptionsmessungen an CuSO₄-Lösung ausgeführt mit dem Absorptionskasten.
Konzentrationen der Lösungen:

- Kammer Nr. 1 u. 8: 0
Nr. 2: 0,100^o/_o met. Cu als CuSO₄
" 3: 0,200^o/_o " " " "
" 4: 0,300^o/_o " " " "
" 5: 0,400^o/_o " " " "
" 6: 0,500^o/_o " " " "
" 7: 0,600^o/_o " " " "

Die Messungen ausgeführt mit Selenzelle „R“ am 28. Oktober 1927.
Spannung an der Lampe 7,0 Volt.
" " " Zelle 2,0 "
Das Se-rot-Filter wurde benutzt.
0-Lage des Galvanometers 167.

Kammer 1 u. 2		1 und 3		1 und 4		8 und 5		8 und 6		8 und 7	
E*)	A	E	A	E	A	E	A	E	A	E	A
1 [414	776]	1 [577,5	870]	1 [580	873,8]	8 [?	879]	8 [577,8	880,2]	8 572	880
2 523	763]	3 [585,6	773,8]	4 590?	740,2]	5 [?	713,2]	6 [597?	690,8]	7 600	670
1 535	831]	1 575	870,2]	1 575	872,8]	8 577	878,9]	8 575	880,3]	8 572,9	880
2 553,5	789,2]	3 587,2	775,2]	4 591,2	740,8]	5 596	715]	6 599,5	691,8]	7 601,2	670
1 555	849,5]	1 577	871,8]	1 575,9	872,8]	8 577,5	880]	8 575	880,2]		
2 [568,2	803,3]	3 589,5	777,2]	4 [591,5	742,5]	5 597,9	716]	6 599	691,2]		
1 566	858]			1 576	874,8]						
2 574	810,2]			4 593	743,8]						
1 572	864,8]			1 578	875,8]						
2 580,5	815,2]			4 597?	744,5]						
				1 579,6	876,5]						
				4 595	745]						

*) E Erholungslage = Dunkellage
A Ausschlagslage = Belichtungslage } in Skalenteilen.

Die mit Fragezeichen versehenen Notierungen sind unsicher.

Die entsprechenden reinen Lichtströme = Belichtungslage minus Dunkellage in Skalenteilen.

Kammer Nr.	1	2	1	3	1	4	8	5	8	6	8	7
	292	236,2	295,2	188	298,8	150,8	301,9	119	305,3	92,3	308,2	71,0
	292,8	234,7	294,8	187,7	297,8	—	302,5	118,1	305,2	92,2	307,6	70,8
					296,9	150,0						
Mittelwerte:	292,4	235,5	295	187,9	297,8	150,4	302,2	118,6	305,25	92,25	307,9	70,9

Bei Wasserlichtstrom = 300.

Konzentrationen	0,100 ^o / _o	0,200 ^o / _o	0,300 ^o / _o	0,400 ^o / _o	0,500 ^o / _o	0,600 ^o / _o met. Cu
Nr. d. Kammer	2	3	4	5	6	7
Lichtströme	242,6	191,7	151,9	117,8	90,6	69,1

Die Zunahme der Wasserlichtströme bei zunehmender Konzentration der Lösungen erklärt sich dadurch, daß der Selenzelle desto weniger Licht zugeführt wird, je konzentrierter die Lösung ist, die Zelle somit Zeit hat, sich bis zu einem gewissen Grade zu erholen.

Tabelle 8.

Absorptionsmessungen an $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung, ausgeführt mit dem Absorptionskasten am 9. November 1927.

Konzentration der Lösungen:				Die Messungen ausgeführt mit Selenzelle „R“. Spannung an der Lampe 7,0 Volt. " " " Zelle 2,0 " 0-Lage des Galvanometers 195. Das Se-rot-Filter wurde benutzt.
Kammer Nr. 1 u. 8: 0				
"	"	2: 0,100%	met. Cu	
"	"	3: 0,200%	" "	
"	"	4: 0,300%	" "	
"	"	5: 0,400%	" "	
"	"	11: 0,500%	" "	

Kammer 1 u. 2		1 und 3		1 und 4		8 und 5		8 und 11	
E*)	A	E	A	E	A	E	A	E	A
1 [452	795]	1 [561**)	867]	1 [604	882]	8 [605?	885]	8 [604	890,2]
2 553	780	3 [604	784]	4 [614,5	757,8]	5 [619,5	733,9]	11 [623,2	?
1 566	845	1 596,8	876,5	1 600	880,8	8 600,2	886,2	8 601	889,8
2 [584	804,8]	3 610	788	4 615,3	758,1	5 620,1	734,2	11 624	714
1 584	859,2	1 600,5	879,2	1 601	881,8	8 601,2	887,5	8 601,8	889,8
2 595	815,2	3 612,8	791,2	4 617,0	760	5 620,8	734,2	11 624,8	714,5
1 593	867,6								
2 603	822,6								

*) E Erholungslage = Dunkellage
A Ausschlagslage = Belichtungslage } in Skalenteilen.

**) Der starke Rückgang der Dunkellage ist wegen einer 1 Minute langen Pause in den Messungen entstanden, während welcher die Spannungen nachreguliert wurden.

Die mit Fragezeichen vermerkten Notierungen sind unsicher.

Die entsprechenden reinen Lichtströme = Belichtungslage minus Dunkellage in Skalenteilen.

Kammer Nr.	1	2	1	3	1	4	8	5	8	11
	275,2	220,2	279,7	178	280,8	142,8	286	114,1	288,8	90
	274,6	219,6	278,7	178,4	280,8	143,0	286,3	113,4	288,0	89,7
Mittelwerte:	274,9	219,9	279,2	178,2	280,8	142,9	286,15	113,8	288,4	89,85

Bei Wasserlichtstrom = 300.

Konzentrationen	0,100%	0,200%	0,300%	0,400%	0,500% met. Cu
Nr. der Kammer	2	3	4	5	11
Lichtströme	239,7	192,5	152,6	119,5	93,5

Das Nachregulieren der Spannungen an Lampe und Zelle wurde anfänglich auch während der Messungen einer Lösung vorgenommen, doch es erwies sich als zweckmäßiger, nach Schluß jeder Lösungsuntersuchung, also vor Inangriffnahme der nächstfolgenden Konzentration, die Spannungsregulierungen auszuführen.

Unter Berücksichtigung der Unterschiede in den Schichtstärken der Lösungen in den einzelnen Kammern wurde die oben erwähnte Korrekturrechnung ausgeführt und die gemessenen Lichtströme bei den entsprechenden Konzentrationen eingetragen (vgl. Fig. 3).

Tabelle 9 zeigt die erhaltenen Resultate der selenocolorimetrischen Kupferbestimmungen in reinen Kupfersulfatlösungen verschiedener Konzentrationen.

Tabelle 9.

Übersicht der mit dem Selencolorimeter erhaltenen Analysendaten von reinen Kupfersulfatlösungen verschiedener Konzentration.

Berechnet Konz. in % met. Cu	Erhaltene Konz. in % met. Cu	Differenz „erh.—ber.“ in % met. Cu	Die zur Analyse be- nutzte Stoffmenge in „g Cu“ ber. = 6 cm ³ Lsg. erh.	Datum der Ausführung	Fehler in % met. Cu	
0,013	{ 0,014 0,013	{ + 0,001 ± 0	0,00078	{ 0,00084 0,00078	4. Okt. 1927	
	{ 0,025	{ ± 0		{ 0,00150	5. „	
0,025	{ 0,026 0,024	{ + 0,001 − 0,001	0,0015	{ 0,00156 0,00144	4. „	
	{ 0,039	{ + 0,001		{ 0,00234	5. „	
0,038	{ 0,039	{ + 0,001	0,00228	{ 0,00234	6. „	
	{ 0,053	{ + 0,002		{ 0,0032	4. „	
0,051	{ 0,054	{ + 0,003	0,0031	{ 0,0032	5. „	
	{ 0,064	{ ± 0		{ 0,00384	4. „	
0,064	{ 0,065 0,063	{ + 0,001 − 0,001	0,00384	{ 0,00390 0,00378	5. „	
	{ 0,0997	{ − 0,0003		{ 0,00598	6. „	
0,100	{ 0,0998	{ − 0,0002	0,00600	{ 0,00599	10. „	{ Mittel
	{ 0,129	{ + 0,002		{ 0,0078	13. „	{ − 0,35
0,127	{ 0,131	{ + 0,004	0,0076	{ 0,0079	4. „	{ Mittel
	{ 0,128	{ + 0,001		{ 0,0077	5. „	{ + 1,5
0,150	0,151	+ 0,001	0,00900	0,00906	7. „	
	{ 0,255	{ + 0,005		{ 0,0153	1. Nov.	{ + 0,7
0,250	{ 0,255	{ + 0,005	0,0150	{ 0,0153	28. Okt.	{ Mittel
	0,295	− 0,005	0,0180	0,0177	1. Nov.	{ + 2
0,300	{ 0,452	{ + 0,002		{ 0,0271	11. Okt.	{ − 1,7
	{ 0,448	{ − 0,002	0,0270	{ 0,0269	28. „	{ Mittel
0,450	0,551	+ 0,001	0,0330	0,03306	1. Nov.	{ ± 0
					28. Okt.	{ + 0,1

Bei den Analysen von 6—33 mg met. Cu (6 cm³ Lösung) sind die Fehler in % met. Cu eingetragen.

Der mittlere Fehler jeder einzelnen Bestimmung in diesen Konzentrationsgrenzen ergibt nach:

$$f = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \pm 1,5\%.$$

Das Vorwiegen zu hoch liegender Werte könnte durch mögliche Verdunstung des Lösungsmittels erklärt werden.

Die Absorptionskurve von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen (vgl. Fig. 3) benutzte ich bei den Kupferlegierungsanalysen, die in Tabelle 10 enthalten sind.

Tabelle 10.

Selenocolorimetrische Cu-Bestimmungen in Kupferlegierungen colorimetriert als $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

	Zur Analyse be- nutzte Einwage	Kupfermenge in Gramm berechnet erhalten		
I. Messing:				
Cu: 58,6 %	0,0515	0,03015	{ 1. 0,0303	am 10. Nov. 1927
Zn: 39,7 %				{ 2. 0,0304
Pb: 1,7 %			Mittel: 0,03035 g, entspricht 58,9 % Cu	
II. Bronze:				
Cu: 86,0 %	0,0472	0,04059	0,0406	am 14. Nov. 1927
Sn: 12,3 %				
Zn: 1,6 %				
Pb: 0,1 %				
	Entspricht 86,01 % Cu			

B. Die Bestimmung des Eisens mit dem Selencolorimeter.

Während die oben mitgeteilten colorimetrischen Untersuchungen sich auf wahre Lösungen (CuSO_4 , $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$) bezogen, wollte ich weiterhin die Empfindlichkeits- und Genauigkeitsgrenze meiner Meßmethode an gefärbten, fein verteilten Stoffen prüfen und wählte als Beispiel dazu das kolloidale Ferrosulfid; letzteres ist auch früher schon¹⁾ colorimetrisch verwertet worden.

KRÜSS fällt zur Herstellung der Ferrosulfid-Vergleichslösungen Ferroammoniumsulfat mit Kalium- bzw. Ammoniumsulfid und gewinnt durch entsprechende Verdünnungen „grauschwarze bis schwarze Trübungen, welche denen von fauligem Abwasser in den verschiedensten Abstufungen ähnlich sind.“²⁾

Die so hergestellten kolloidalen Ferrosulfidlösungen zeigen aber schon nach kurzer Zeit Oxydationserscheinungen, die genaue colorimetrische Messungen in Frage stellen.

Die Oxydation des Ferrosulfids suchte ich durch Zugabe von Natriumsulfit nach Möglichkeit zu verhindern und erreichte dadurch unvergleichlich stabilere Systeme, welche selbst nach Stunden eine nur unbedeutende Abnahme ihres Absorptionsvermögens zeigten.

Ich löste 0,281 g MOHR'schen Salzes in 1 Liter Wasser auf und erhielt dadurch eine Lösung von 0,00400 % met. Fe.

¹⁾ G. u. H. KRÜSS, Colorimetrie und quantitative Spektralanalyse 95 (1909).

²⁾ l. c. 95.

Von dieser Lösung wurden 100 cm³ mit 2 cm³ einer 2,4%igen Natriumsulfidlösung versetzt, sofort 5 cm³ einer 20%igen Na₂SO₃-Lösung hinzugegeben und das Ganze auf 200 cm³ verdünnt; Eisenkonzentration = 0,00200 % met. Fe. Durch weitere Verdünnungen dieser Lösung, die immer frisch bereitet wurde, erhielt ich die gewünschten Konzentrationen.

In Tabelle 11 sind die zur Gewinnung der Ferrosulfid-Absorptionskurve erhaltenen Messungsergebnisse vermerkt.

Tabelle 11.

Absorptionsmessungen an kolloidalen Ferrosulfidlösungen; ausgeführt mit Selenzelle „R“ am 7. Dezember 1927.

Konzentration der Lösungen:

Absorptionskammer Nr. 1 u. 8: 0

Nr. 2: 0,00040 % Fe als FeS

„ 3: 0,00080 % „ „ „

„ 4: 0,00120 % „ „ „

„ 5: 0,00140 % „ „ „

„ 6: 0,00160 % „ „ „

„ 7: 0,00200 % „ „ „

Spannung an der Lampe 7,0 Volt

„ „ „ Zelle 2,0 „

0-Lage des Galvanometers 283.

Das Se-rot-Filter wurde benutzt.

Kammer 1 u. 2		1 und 3		1 und 4		8 und 5		8 und 6		8 und 7	
<i>E</i> *)	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>	<i>E</i>	<i>A</i>
1	[558 845]	3	[659,2 778]	4	664 739,7	5	664 724,2	6	[665,2 713,1]	7	668,6
2	618 814	1	[643 904]	1	640,9 905	8	639 908,9	8	[635? 912,8]	8	638
1	[625 883]	3	660,2 779,9	4	663 739	5	664,8 725	6	666,2 714,7	7	669
2	642 835	1	645,6 906,4	1	641 905	8	639,4 909,2	8	639,3 912	8	638
1	641 898	3	662,2 781					6	667,5 715,3		
2	653 845	1	646,9 907,2					8	640 911,8		
1	649 905										

*) *E* Erholungslage = Dunkellage
A Ausschlagslage = Belichtungslage } in Skalenteilen.

Die mit Fragezeichen versehenen Notierungen sind unsicher.

Die entsprechenden reinen Lichtströme = Belichtungslage minus Dunkellage in Skalenteilen.

Kammer Nr.	1	2	1	3	1	4	8	5	8	6	8	7
	257	193	260,8	119,7	264,1	75,3	269,9	60,2	272,7	48,5	273,2	27,4
	256	192	260,3	118,8	264	76,0	269,8	60,2	271,8	47,8	273,2	27,3
Mittelwerte:	256,5	192,5	260,6	119,3	264,1	75,7	269,85	60,2	272,3	48,2	273,2	27,35

Bei Wasserlichtstrom = 300.

Konzentrationen	0,00040 %	0,00080 %	0,00120 %	0,00140 %	0,00160 %	0,00200 % met. Fe
Nr. d. Kammern	2	3	4	5	6	7
Lichtströme	225,2	137,2	85,9	66,8	53,0	30,1

Unter Berücksichtigung der oben mitgeteilten Differenzen in den Schichtstärken der Lösungen in den einzelnen Absorptionskammern und der erwähnten Korrekturrechnung erhalten wir die in Fig. 4 veranschaulichte Ferrosulfidabsorptionskurve.

Aus dieser Kurve ist zu entnehmen, daß bei einer Konzentration von 0,00028 % met. Fe die Ferroionen mit Natriumsulfid nicht mehr ausfällbar sind, und wir hier somit die Empfindlichkeitsgrenze der

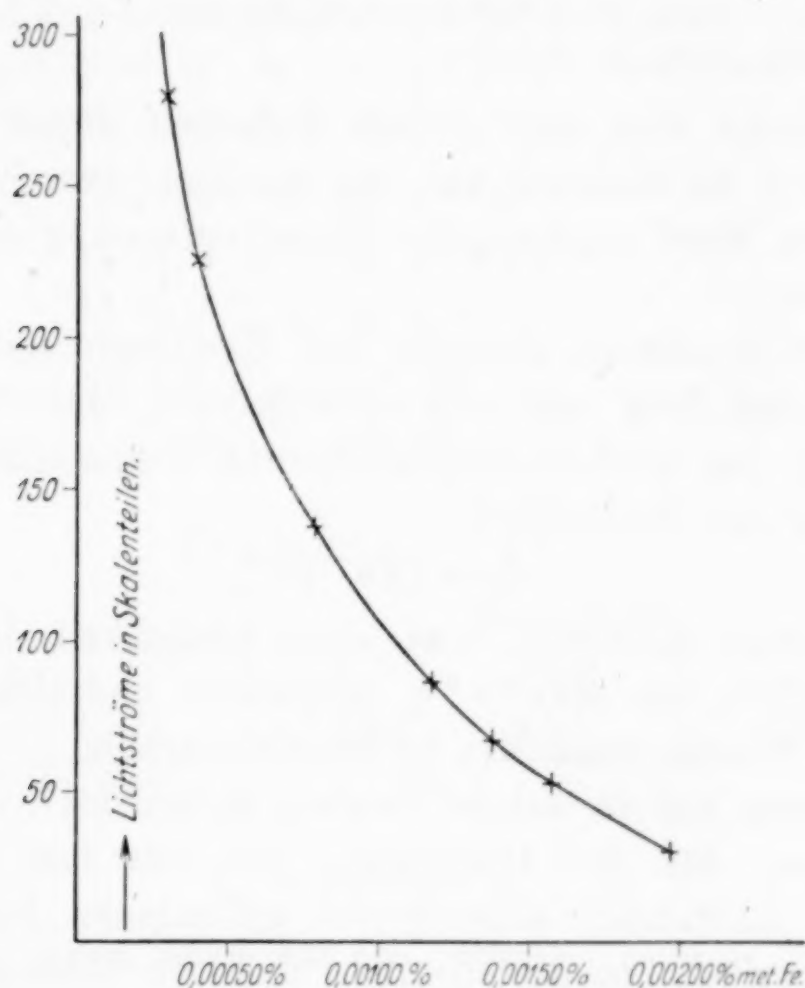


Fig. 4. Absorptionskurve von kolloidal verteiltem Ferrosulfid.
Schichtstärke der Lösungen = 10,00 mm.

Eisenreaktion mit Sulfiden vor uns haben, oder mit anderen Worten: Eine gesättigte Lösung von Ferrosulfid enthält im gegebenen Falle pro Liter: 0,0028 g met. Fe.

Es wurden von mir Absorptionsmessungen bei naheliegenden Konzentrationen ausgeführt, und die Ergebnisse waren folgende:

Konzentrationen in % met. Fe	Entsprechende Lichtströme bei Wasserlichtstrom = 300	Datum d. Messungen
0,00025	300,6	14. Dezember 1927
0,00030 {	279,3	13. "
	278,3	14. "

Die Löslichkeit von Ferrosulfid ist auch auf anderen Wegen von O. WEIGEL¹⁾ und L. BRUNER und J. ZAWADZKI²⁾ zu ermitteln versucht worden.

O. WEIGEL führte Leitfähigkeitsmessungen aus und errechnete daraus die Löslichkeit von Ferrosulfid³⁾ in g/Mol/Liter ausgedrückt, unter Zugrundelegung der Formel FeS zu:

$$70,1 \cdot 10^{-6}.$$

Dieser Wert in g met. Fe/Ltr. ergibt:

$$0,0039 \text{ g met. Fe/Ltr.}$$

(selenocolorimetrisch: 0,0028 „ „ „ „).

Es ist somit eine nur geringe Differenz dieser beiden Werte vorhanden und im Hinblick auf die gänzlich verschiedenen Wege, welche diesen Wert ergaben, die Übereinstimmung als befriedigend zu bezeichnen.

Dagegen errechnen BRUNER und ZAWADZKI auf Grund ihrer Gleichgewichtsstudien und der Bestimmung der Gleichgewichtskonstante für das Löslichkeitsprodukt von Ferrosulfid⁴⁾, unter Zugrundelegung der Gleichung:

$$L_2 = [\text{Fe}^{++}][\text{S}^{--}],$$

einen Wert von: $3,7 \cdot 10^{-19}$, was einer Löslichkeit des Ferrosulfids in g met. Fe/Ltr. von $3,4 \cdot 10^{-8}$ g entspräche und sich zu den oben mitgeteilten Werten rund wie 1:100 000 verhält.

O. WEIGEL hat in seiner zweiten Mitteilung⁵⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß die Diskrepanz der von ihm einerseits und BRUNER und ZAWADZKI andererseits gefundenen Löslichkeitswerte für die schwerlöslichen Metallsulfide dadurch bedingt würde, „daß die Schwermetallsulfide in wäßrigen Lösungen stufenweise dissoziieren, und daß der weitaus größte Teil des Gel in Form komplexer Ionen vorliegt“.⁶⁾

Ich möchte darauf hinweisen, daß die experimentellen Daten von BRUNER und ZAWADZKI unter Benutzung entsprechender Gleich-

¹⁾ O. WEIGEL, Nachricht v. d. K. Ges. d. Wissensch. z. Göttingen 1906, S. 537.

²⁾ L. BRUNER u. J. ZAWADZKI, Anz. d. Akad. d. Wissensch. in Krakau 1909, S. 288.

³⁾ O. WEIGEL, l. c. 537.

⁴⁾ l. c. 292.

⁵⁾ O. WEIGEL, Zbl. 1922, I, 182; die Originalarbeit in: Sitzungsab. d. Ges. z. Förd. d. ges. Naturw. z. Marburg, Nr. 2, S. 35—50, Mai 1921; steht mir z. Z. nicht zur Verfügung.

⁶⁾ Zitiert aus dem Ref. im Zbl. l. c.

gewichtsgleichungen zu einem Löslichkeitswert für das gefällte Ferrosulfid führen, der der Größenordnung nach mit dem WEIGEL'schen und meinem übereinstimmt; dabei hoffe ich, daß es mir in den folgenden Ausführungen zu zeigen gelungen ist, daß die Gleichgewichtsstudien uns über die Ausfällungsform der schwer löslichen Metallsulfide Aufschluß geben können; diese Frage gehört wohl zu den wichtigsten der analytischen Chemie und eine Klärung derselben dürfte von größtem Werte sein.¹⁾

BRUNER und ZAWADZKI gingen bei ihren Studien von folgenden Gleichungen aus²⁾:



$$k[\text{MeS}] = [\text{Me}''][\text{S}''], \quad (2)$$



$$k_1[\text{H}_2\text{S}] = [\text{H} \cdot][\text{HS}'], \quad (5)$$

$$k_2[\text{HS}'] = [\text{H} \cdot][\text{S}''], \quad (6)$$

$$[\text{S}''] = k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{[\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H} \cdot]^2}, \quad (7)$$

$$k[\text{MeS}] = k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{[\text{Me}''][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H} \cdot]^2}, \quad (8)$$

$$\frac{k}{k_1 \cdot k_2} [\text{MeS}] = \frac{[\text{Me}''][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H} \cdot]^2} = K_2, \quad (9)$$

und ferner³⁾:

$$L_2 = [\text{Me}''][\text{S}''], \quad (10)$$

setzen wir (aus 7) den Wert für $[\text{S}'']$ ein:

$$L_2 = k_1 \cdot k_2 \cdot \frac{[\text{Me}''][\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H} \cdot]^2}$$

und demnach:

$$L_2 = k_1 \cdot k_2 \cdot K_2. \quad (11)$$

Für die Dissoziationskonstante k_1 benutzten Verfasser⁴⁾ den von AUERBACH gefundenen Wert $k_1 = 0,91 \cdot 10^{-7}$, für k_2 den von KNOX angegebenen $k_2 = 1,2 \cdot 10^{-15}$, und erhalten für das Löslichkeitsprodukt der zweiwertigen Metallsulfide:

$$L_2 = k_1 \cdot k_2 \cdot K_2 = 1,092 \cdot 10^{-22} \cdot K_2. \quad (12)$$

¹⁾ Im folgenden führe ich nur die von BRUNER und ZAWADZKI für zweiwertige Metallsulfide benutzten Gleichungen an.

²⁾ BRUNER und ZAWADZKI, l. c. 267, 268.

³⁾ BRUNER und ZAWADZKI, l. c. 286.

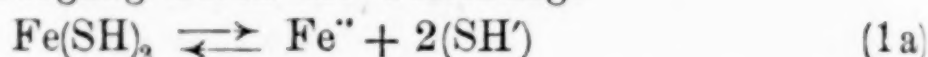
⁴⁾ BRUNER und ZAWADZKI, l. c. 287.

Es ist von LOTTERMOSER kurz darauf hingewiesen worden¹⁾, was BRUNER und ZAWADZKI in ihrer Arbeit auch erwähnen²⁾, daß bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff nur die (HS')-Ionen in Betracht kommen, doch weisen BRUNER und ZAWADZKI diesen Einwand zurück mit der Erklärung, daß er nur dann stichhaltig sein würde, falls bei der Fällung mit H₂S Hydrosulfide, nicht aber Sulfide sich bilden würden.

Nun sind aber die Gleichungen (2) und dementsprechend auch (10) und (12) mit analytisch-chemischen Studien über Metallsulfide nicht in Einklang, da wir bei den Metallsulfidfällungen nachgewiesenermaßen in vielen Fällen mit der Bildung von Hydrosulfidverbindungen zu rechnen haben.³⁾

Das eben Gesagte bezieht sich auch auf das gefällte Ferrosulfid, worauf JORDIS und SCHWEIZER hinweisen.⁴⁾

Nehmen wir nun an, daß bei der von BRUNER und ZAWADZKI ausgeführten Fällung der Ferroionen mit Schwefelwasserstoff⁵⁾ aus einer Lösung MOHR'schen Salzes, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Natriumacetat, der Vorgang durch die Gleichung:



zum Ausdruck gebracht wird, so ergibt die im folgenden durchgeführte Rechnung, unter Benutzung der von BRUNER und ZAWADZKI für das Ferrosulfid ermittelten Konstante⁶⁾ $K_2 = 3,4 \cdot 10^3$ für die Löslichkeit des gefällten Eisen-II-Sulfids einen Wert, der, wie erwähnt, mit dem WEIGEL'schen und meinem der Größenordnung nach übereinstimmt.

Wir hätten somit:

$$k \cdot [\text{Fe}(\text{SH})_2] = [\text{Fe}''] \cdot [\text{SH}']^2, \quad (2a)$$

$$k_1 \cdot [\text{H}_2\text{S}] = [\text{H}'] [\text{SH}']. \quad (3a)$$

Den Wert für [SH'] aus (3a) in (2a) eingesetzt:

$$k \cdot [\text{Fe}(\text{SH})_2] = k_1^2 \cdot \frac{[\text{Fe}''] \cdot [\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}']^2} \quad (4a)$$

und

$$\frac{k}{k_1^2} \cdot [\text{Fe}(\text{SH})_2] = \frac{[\text{Fe}''] [\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}']^2} = K, \quad (5a)$$

¹⁾ LOTTERMOSER, *Z. Elektrochem.* **15** (1909), 362.

²⁾ l. c. 268, Fußnote.

³⁾ E. JORDIS und E. SCHWEIZER, *Z. angew. Chem.* **23** (1910), 577; W. M. FISCHER, *Journ. russ. phys.-chem. Ges. chem. Teil* **46** (1914), 1512; A. MICKWITZ und G. LANDESEN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **131** (1923), 115.

⁴⁾ JORDIS und SCHWEIZER, l. c. 583, 586.

⁵⁾ BRUNER und ZAWADZKI, l. c. 288.

⁶⁾ l. c. 292.

für L_2 wäre zu schreiben:

$$L_2 = [\text{Fe}^{''}] [\text{SH}']^2 \quad (6a)$$

und $[\text{SH}']$ aus (3a) in (6a) eingesetzt:

$$L_2 = k_1^2 \cdot \frac{[\text{Fe}^{''}] [\text{H}_2\text{S}]^2}{[\text{H}']^2} \quad (7a)$$

Die Beziehung zwischen L_2 und K_2 wäre demnach:

$$L_2 = k_1^2 \cdot K_2 \quad (8a)$$

Setzen wir in (8a) für k_1 und K_2 die von BRUNER und ZAWADZKI benutzten Werte, so resultiert:

$$L_2 = [\text{Fe}^{''}] [\text{SH}']^2 = (0,91 \cdot 10^{-7})^2 \cdot 3,4 \cdot 10^3 = 0,28 \cdot 10^{-10};$$

bezeichnen wir die Konzentrationen $[\text{Fe}^{''}] = c = [\text{SH}']$, so folgt:

$$c^3 = 0,28 \cdot 10^{-10}$$

und daraus $c = 0,000303$ und für die Fe-Konzentration in g met. Fe/Ltr.:

$$0,017 \text{ g met. Fe/Ltr.}$$

Daß die Rechnung auch in diesem Falle zu keiner vollständigen Übereinstimmung führt, wird sicherlich darin seinen Grund haben, daß die Gleichung (2a) wohl der Wahrheit nahe kommen dürfte, mit derselben aber nicht gänzlich im Einklang ist.

Es sei darauf hingewiesen, daß während Gleichung (1) zu einem 100000 mal kleineren Werte führt, Gleichung (1a) einen rund 5 mal größeren Wert ergibt.

Der wahre Vorgang müßte somit zwischen (1) und (1a) zu suchen sein, wobei er im wesentlichen durch (1a) ausdrückbar ist.

Der von O. WEIGEL gefundene Löslichkeitswert für das Ferrosulfid ist nach Angabe des Verfassers als etwas unsicher zu bezeichnen, da ein konstanter Leitfähigkeitsendwert in diesem Falle nicht zu erzielen war.¹⁾

Dieser Wert dürfte wohl etwas zu hoch liegen, da Oxydation des nach WEIGEL auf hydrolytischem Wege gebildeten Schwefelwasserstoffs durch den im Leitfähigkeitswasser aufgelösten Sauerstoff nicht unwahrscheinlich ist²⁾, und bei eventueller Bildung von sauerstoffhaltigen S-Säuren eine Zusatzleitfähigkeit entstehen würde, wobei die Berechnung für die Löslichkeit von Ferrosulfid einen zu hohen Wert ergäbe.

¹⁾ l. c. I. Mitteil., S. 537.

²⁾ Der Sauerstoff hatte zu dem Vorratsleitfähigkeitswasser Zugang, vgl. l. c. I. Mitteil., S. 527.

In der nächstfolgenden Tabelle 12 sind die erhaltenen Resultate der selenocolorimetrischen Eisenbestimmungen in kolloidalen Ferrosulfidlösungen enthalten.

Tabelle 12.

Selenocolorimetrische Eisenbestimmungen in kolloidalen Ferrosulfidlösungen.

Berechnete Konz. in ‰ met. Fe	Erhaltene Konz. in ‰ met. Fe	Differenz „erh.—ber.“ in ‰	Die zur Analyse be- nutzte Stoffmenge in „g Fe“ ber. = 6 cm ³ Lsg. erh.	Datum der Ausführung	Fehler in ‰ met. Fe
0,00048	0,00041	− 0,00007	Zur Analyse gebraucht je etwa 30 cm ³ Lsg.	6. Dez. 1927 *	
0,00068	0,00069	+ 0,00001			
0,00088	0,00087	− 0,00001			
0,00048 {	0,000472	− 0,000008	28,8 · 10 ^{−6} {	9. „	{ Mittel:
	0,000466	− 0,000014		13. „	
	0,000500	+ 0,000002		14. „	
0,000600	0,000609	+ 0,000009	36,0 · 10 ^{−6} 36,5 · 10 ^{−6}	7. „	+ 1,4
0,000920 {	0,000940	+ 0,000002	55,2 · 10 ^{−6} {	13. „	{ Mittel:
	0,000914	− 0,000006		14. „	
0,001000	0,000998	− 0,000002	60,0 · 10 ^{−6} 59,9 · 10 ^{−6}	7. „	− 0,2
0,00128	0,00122	− 0,000006	76,8 · 10 ^{−6} 73,2 · 10 ^{−6}	14. „	− 4,7
0,00144	0,001433	− 0,000007	86,4 · 10 ^{−6} 86,0 · 10 ^{−6}	7. „	− 0,5
0,00174	0,00172	− 0,000002	104,4 · 10 ^{−6} 103,2 · 10 ^{−6}	14. „	− 1,2
0,001800	0,001812	+ 0,000012	108,0 · 10 ^{−6} 108,7 · 10 ^{−6}	7. „	+ 0,7

* Colorimetriert in Probiergläsern. ** Colorimetriert im Absorptionskasten.

Bei den mit dem Absorptionskasten ausgeführten Analysen von 28,8 · 10^{−6} bis 108 · 10^{−6} g met. Fe sind die Fehler in ‰ met. Fe berechnet und eingetragen.

Der mittlere Fehler jeder einzelnen Eisenbestimmung bei diesen Stoffmengen ergab nach:

$$f = \pm \sqrt{\frac{\sum d^2}{n-1}} = \pm 2,5 \text{ ‰}.$$

Das geschilderte Meßverfahren könnte, wie zu erwarten ist, auf die anderen schwer löslichen Sulfide ausgedehnt und deren Löslichkeit auch auf diesem Wege bestimmt werden.

Das beschriebene Selenocolorimeter dürfte sich besonders zu Untersuchungen von sehr verdünnten Lösungen eignen; zieht man außerdem die relativ geringe nötige Menge von 6 cm³ der zu untersuchenden Lösungen in Betracht, so ergäbe sich in vielen Fällen eine mikroanalytische Anwendbarkeit dieser Methode.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Selenzellencolorimeter beschrieben, welches, bei einfachem Aufbau, unter Ausschaltung des subjektiven Momentes, sich zur Untersuchung stark verdünnter gefärbter Lösungen besonders geeignet zeigt.

2. Absorptionsmessungen an CuSO_4 - und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen werden mitgeteilt und es wird über selenocolorimetrische Kupferbestimmungen in reinen CuSO_4 -Lösungen bei einem Gehalte der zur Analyse benutzten 6 cm^3 von 0,78 mg bis 33 mg met. Cu berichtet, wobei das Verfahren auch auf Kupferlegierungen angewandt wird.

3. Die Lichtabsorption von kolloidalen Eisensulfidlösungen wird mit der Selenzelle gemessen, eine Ferrosulfidabsorptionskurve wird aufgenommen und selenocolorimetrische Eisenanalysen bei einem Gehalte der zur Analyse benutzten 6 cm^3 -Lösung von $28,8 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ bis $108,0 \cdot 10^{-6} \text{ g}$ met. Fe werden ausgeführt.

4. Die von WEIGEL auf dem Leitfähigkeitswege gefundene Löslichkeit des gefällten Ferrosulfids wird bestätigt und es wird gezeigt, daß die Diskrepanz dieses Wertes mit demjenigen von BRUNER und ZAWADZKI auf Grund von Gleichgewichtsstudien gefundenen sich auf rechnerischem Wege beseitigen läßt, wobei die dazu benutzten Gleichungen über die Ausfällungsform des Ferrosulfids einen Aufschluß geben.

Zum Schluß möchte ich Herrn Prof. G. LANDESEN für sein freundliches Entgegenkommen meinen herzlichen Dank sagen.

Dorpat - Tartu, Universität, Chemisches Institut, Frühlingssemester 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 14. Februar 1928.

Über Diffusionsringe und Kristallisationshöfe.

Von G. LINCK und E. KORINTH.

Mit einer Figur im Text.

Für die Diffusionsringe in Gelatinepräparaten bestehen hauptsächlich zwei Deutungen, deren eine von W. OSTWALD¹⁾, deren andere von N. R. DHAR und A. C. CHATTERJI²⁾ stammt. Der Erstere führt ihr Erscheinen auf periodisch eintretende Übersättigung, die letzteren führen sie auf Adsorptionsvorgänge zwischen koagulierte und peptisierte Sol zurück.

Neuerdings hat A. E. KÖNIG³⁾ gezeigt, daß sich solche Diffusionsringe auch in gegeneinander diffundierenden Gasen bilden und damit dürfte erwiesen sein, daß mindestens für diesen Fall keine der beiden vorhergehenden Deutungen der Erscheinung gerecht wird.

Da der eine von uns nun glaubte, eine Beziehung zwischen Kristallisationshöfen und Diffusionsringen setzen zu können, so hat auf seine Veranlassung E. KORINTH⁴⁾ eine Untersuchung hauptsächlich der Kristallisationshöfe vorgenommen, und zwar geschah dieses unter Variierung der allbekannten VOGELSANG'schen Versuche, nämlich mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff und Verdickung der Flüssigkeit durch Zusatz entweder von Canadabalsam oder von Kautschuk, eventuell auch unter Zusatz von Benzonitril bzw. Nitrobenzol oder Pyridin. Beim Verdunsten des Lösungsmittels entstehen zunächst winzige Tröpfchen (Globuliten), die man als eine Nebelbildung auffassen kann, durch die das ganze Präparat getrübt wird. Die Größe dieser Tröpfchen schwankt um ein μ herum. Nebeneinanderliegende oder zueinanderströmende Tröpfchen vergrößern sich teils unter Wirkung der Oberflächenspannung, teils wenn die

¹⁾ Vgl. R. E. LIESEGANG, „Die Achate“, Dresden und Leipzig, Steinkopff 1915. S. 9.

²⁾ N. R. DHAR und A. C. CHATTERJI, „Theorie der periodischen Fällung“ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **159** (1925), 129.

³⁾ A. E. KÖNIG, *Journal Physical Chemistry* **24**, 466—477.

⁴⁾ E. KORINTH, „Diffusionsringe und Kristallisationshöfe“, Dissertation, Jena 1928.

Tröpfchen einmal größer geworden sind und ihre Größe ein Vielfaches der Globuliten beträgt, infolge des Lösungsunterschiedes zwischen den ursprünglichen Nebelteilchen und den größeren Tropfen und es kann so auch ein größerer Tropfen flüssigen Schwefels von einem nebelfreien Hof umgeben sein. Es ist dieses eine Erscheinung, welche analog ist den Erscheinungen, die H. HELMHOLTZ an Wassertropfen beschrieben hat, wo die großen Tropfen auf Kosten der kleinsten wachsen infolge der verschiedenen Dampftension, nur hat man es in unserem Fall mit, wenn auch sehr geringer, Verschiedenheit der Lösungstension zu tun. Diese Erscheinung wird sofort deutlicher, wenn sich an einer Stelle ein Kristall bildet, weil dann die Verschiedenheit in Energieinhalt des Kristalls und der Nebelteilchen relativ groß wird. Bildet sich ein solcher Kristall, dann

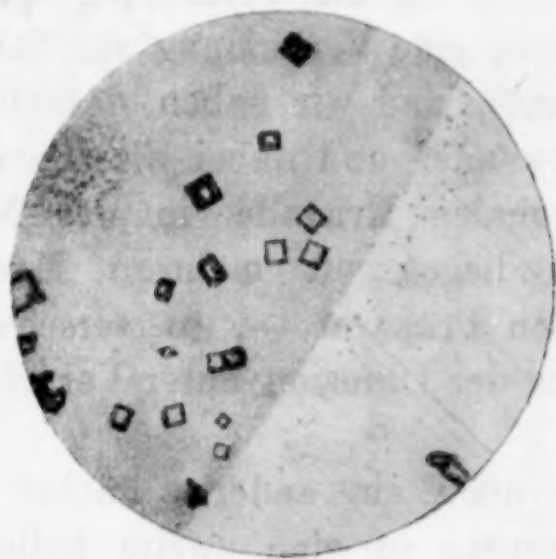


Fig. 1.

frißt er rapid die Nebeltropfen seiner nächsten Umgebung auf. Im weiteren Verlauf sieht man u. d. M. deutlich, wie sich mit fortschreitendem Wachstum des Kristalls die Nebeltröpfchen an der Peripherie des Hofes allmählich auflösen, verschwinden und der Hof an Ausdehnung zunimmt. Daneben kann man aber auch sehen, daß die Nebeltröpfchen in scheinbar spontane Bewegung nach dem Kristall hingeraten, sich aber meist auf dem Wege dahin auflösen. Man hat früher wohl diese Erscheinung mit attraktiven Kräften des Kristalls in Beziehung gesetzt, doch geht die neuere Auffassung dahin, daß diese Kräfte nur bei unmittelbarer Berührung mit dem Kristall, also nur in einer sehr dünnen, den Kristall umgebenden Haut wirken. Wir sind daher geneigt anzunehmen, daß die Bewegung der Globuliten hervorgerufen werde durch die nach dem Kristall hingerichtete Strömung der konzentrierteren Lösung (Diffusionsströmung).

Die Bildung des Hofes ist beendet, wenn die Zähigkeit der Masse eine gewisse Größe erreicht hat.

Die Nebelbildung dürfte gleichzeitig die Keimbildung darstellen. Wie aber der erste Kristall entsteht, das kann man nicht beobachten; er ist plötzlich da.

Bei Gelegenheit dieser Untersuchung ist es nun auch möglich gewesen, zum Teil unter Anwendung eines auf das Objektiv geschobenen Korkes oder eines von SIEDENTOPF mit einer verschiebbaren Metallplatte versehenen Objektivs, mittels deren man die Verdunstung hemmen kann, eine Reihe teils neuer, teils bekannter Modifikationen des Schwefels festzustellen. Neben der ersten Flüssigkeit haben wir die α -, β - und γ -Modifikation, welche bekannt sind, und eine neue, kristallographisch wohldefinierte tetragonale Modifikation festgestellt. Es lag die Vermutung nahe, daß diese neue tetragonale Modifikation eine Verbindung von Schwefel mit Schwefelkohlenstoff sein könnte, und wir haben deshalb als Lösungsmittel auch Chloroform verwendet und dabei dieselben Kristalle erhalten. Liegen diese tetragonalen Kristalle in der Nähe einer anderen Modifikation — es liegen oft mehrere Modifikationen nebeneinander in demselben Präparat —, so verschwinden sie auf dem Wege der Lösung und der Diffusion unter Vergrößerung der anderen Kristalle.

Sie zeigen aber noch ein anderes höchst merkwürdiges Verhalten, indem sie spontan in eine zweite hellgelbe flüssige Modifikation übergehen. Dieser Vorgang beginnt am Rande unter Bildung kleiner flüssiger Tröpfchen, die sich vergrößern und vermehren und schließlich unter Verschwinden des Kristalls zu einem großen flüssigen Tropfen zusammenfließen, dessen flüssige Beschaffenheit durch Anblasen festgestellt wurde. Größere Tropfen der ersten flüssigen Modifikation gehen öfters auch spontan in einen einheitlichen tetragonalen Kristall über, der seinerseits wieder zur zweiten Flüssigkeit werden kann.¹⁾

Wir stellen also nach den bisherigen Untersuchungen folgende nach dem Energieinhalt geordnete Modifikationen fest: amorph flüssig $a \rightarrow$ tetragonal \rightarrow amorph flüssig $b \rightarrow \gamma$ -monoklin $\rightarrow \beta$ -monoklin \rightleftharpoons rhombisch. Die δ -monokline Modifikation MUTHMANN's schiebt sich wahrscheinlich nach unseren bisherigen Untersuchungen vor γ -monoklin ein. Die zwei sonst noch beschriebenen

¹⁾ Auf unsere Veranlassung wurden diese Vorgänge von Herrn Prof. Dr. SIEDENTOPF kinomatographisch aufgenommen.

Nr.	Bezeichnung und Symmetrieklasse	Autoren	Formen	$a:b:c$	α, β, γ	Farbe	Achsen-ebene	Auslöschung	Brechungs-exponent für Na-L	Doppelbrechung
1	α -Modifikation Rhombisch bipyramidal	MUTHMANN, MITSCHERLICH, QUENSTEDT und andere	hauptsächlich {111}, {010}, {113}, {001}, {110}, {100}	0,8108:1:1,9005	—	citronen- gelb	{010}	gerade $\gamma = c$	$\alpha = 1,95791$ $\beta = 2,03770$ $\gamma = 2,24516$	positiv
2	β -Modifikation Monoklin prismatisch	MUTHMANN, MITSCHERLICH und andere	{110}, {100}, {210}, {011}, {001}, {111}, {111}	0,9958:1:0,9998	$\beta = 95^\circ 46'$	hellgelb (die häufig rötliche od. bräunl. Farbe Be- mischung.)	{010}	$\alpha : c \ 44^\circ$	—	schwach negativ
3	γ -Modifikation Monoklin prismatisch	BRAUNS, GAUBERT, BÜTSCHLI, MUTHMANN, SALOMON	{010}, {210}, {111}, {111}, {012}	1,0609:1:0,7094	$\beta = 91^\circ 47'$	hellgelb fast farblos	{010}	$\alpha \parallel c$	—	sehr stark negativ
4	Tetragonale Modifikation	—	{001}, {111}, {100}, {110}	1:1:0,46801	—	hellgelb fast farblos	einachsig	gerade	—	positiv
5	δ -Modifikation ansch. hex. Tafel- chen wahrsch. monoklin	MUTHMANN	{101}, {100}, {110}	—	—	—	$AE \perp \{001\}$	—	—	sehr schwach negativ
6	ε -Modifikation Trigonal	ENGEL und FRIEDEL	{100}, {010} sehr flache Rhomboider	—	—	orange- gelb	—	—	—	negativ
7	ζ -Trikliner Schwefel	FRIEDEL	—	—	—	—	—	—	—	—

Modifikationen (siehe vorstehende Tabelle) lassen sich vorläufig noch nicht einreihen. Außerdem aber sind vielleicht noch zwei Modifikationen vorhanden, deren Eigenschaften wir aber noch nicht ganz sicher festgestellt haben.

Was besonders interessant ist, ist das Vorkommen mehrerer isotropen Phasen und ein geringerer Energieinhalt einer solchen gegenüber einem Kristall. Es sind das Verhältnisse, wie sie einer von uns¹⁾ schon vermutete bei Phosphor und Arsen, und wie sie auch JUNG²⁾ gerade beim Arsen festgestellt zu haben scheint. Vielleicht hängt die ganze Tatsache mit Polymerisations- bzw. Dissoziationserscheinungen zusammen, wie sie ERDMANN für das Arsen annimmt.

Bezüglich der Diffusionsringe in Gasen wollen wir nur die Beobachtung mitteilen, daß bei völliger Ruhe und in völliger Dunkelheit keine Ringe auftreten; nur bei Erschütterung oder Belichtung kann man ihr Auftreten beobachten. Nach den bisherigen, aber noch in Gang befindlichen, Untersuchungen scheinen in der Tat Beziehungen zwischen den Kristallisationshöfen und den Diffusionsringen zu bestehen.

¹⁾ G. LINCK, Grundriß der Kristallographie. G. Fischer, Jena. 5. Aufl.

²⁾ H. JUNG, *Centralblatt f. Mineralogie etc.* 1926. Abt. A. Nr. 4. S. 107 bis 114.

Jena, Mineralogisches und Geologisches Institut, im Februar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 1. März 1928.

Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die spezifische Wärme.

Von W. GEISS und J. A. M. VAN LIEMPT.

Im Schrifttum finden sich nur wenige einander widersprechende Angaben über die Änderung der spezifischen Wärme bei Kaltbearbeitung. So fanden CHAPPELL und LEVIN¹⁾ bei Flußeisen, Stahl und Phosphorbronze, und BEHRENS und DRUCKER²⁾ an Zinkdrähten dieselbe kleiner als die Versuchsfehler, während HONDA³⁾ an kohlenstoffhaltigem Eisen eine Erhöhung der spezifischen Wärme bei Kaltbearbeitung feststellen konnte.

Es war deshalb von Interesse, an einem einheitlichen Material, dessen Kaltbearbeitungsgrad sich außerdem numerisch ausdrücken läßt, zu prüfen, ob der erwähnte Einfluß bestehe oder nicht.

Es fragt sich zunächst, ob sich nicht theoretisch eine Formel ableiten läßt, welche die Änderung der spezifischen Wärme als Funktion des Kaltbearbeitungsgrades angäbe. Dies kann geschehen, wenn wir von dem schon von Nernst hervorgehobenen Zusammenhang zwischen elektrischem Widerstand und Energieinhalt⁴⁾, der für das kaltbearbeitete Metall von uns ausgearbeitet worden ist⁵⁾, Gebrauch machen. Nach unserer Auffassung kann der Energieinhalt des kaltbearbeiteten dem des unbearbeiteten Metalls, das sich auf einer um t° höheren Temperatur befindet, gleichgestellt werden, wobei diese Temperatur t durch die Gleichung:

$$R_k = R_r(1 + \alpha t) \quad (1)$$

bestimmt wird, wobei R_k und R_r den spezifischen Widerstand des kaltbearbeiteten bzw. des rekristallisierten Metalls bedeuten. Es folgt also:

$$t = \frac{R_k - R_r}{\alpha R_r} \quad (2)$$

¹⁾ CHAPPELL und LEVIN, *Ferrum* 10 (1912), 271.

²⁾ BEHRENS und DRUCKER, *Z. phys. Chem.* 113 (1924), 79.

³⁾ HONDA, *Sc. Rep. Tohoku Univ.* 12 (1924), Nr. 4.

⁴⁾ NERNST, *Sitzber. kgl. Preuß. Akad.* 1911, 306.

⁵⁾ GEISS und VAN LIEMPT, *Z. anorg. u. allg. Ch.* 143 (1925), 263.

Da nach oben gegebener Auffassung der Energieinhalt E_k für das kaltbearbeitete, und E_r für das rekristallisierte Metall zusammenhängen durch die Gleichung:

$$E_k = E_r + c \cdot t, \quad (3)$$

wobei c die spezifische Wärme des rekristallisierten Metalls bedeutet, so folgt aus (2) und (3):

$$E_k = E_r + \frac{R_k - R_r}{\alpha R_r} \cdot c. \quad (4)$$

Differenziert nach t , wird:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dE_k}{dt} &= \frac{dE_r}{dt} + \frac{R_k - R_r}{\alpha R_r} \cdot \frac{dc}{dt}, \\ c_k - c_r &= \frac{R_k - R_r}{\alpha R_r} \cdot \frac{dc}{dt}, \\ c_k - c_r &= \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_k}{R_r} - 1 \right) \frac{dc}{dt}. \end{aligned} \right\} \quad (5)$$

Da $c = c_0(1 + \beta t)$ oder $\frac{dc}{dt} = c_0 \beta,$

$$c_k = c_r + \left(\frac{R_k}{R_u} - 1 \right) \frac{c_0 \beta}{\alpha}.$$

Man kann also eine größere Änderung der spezifischen Wärme erwarten: 1. wenn das Verhältnis R_k/R_u größer, d. h. die Kaltbearbeitung intensiver ist, und 2. wenn $c_0 \beta$, d. h. der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme im untersuchten Gebiet und die spezifische Wärme selbst größer ist.

Nun läßt sich, soweit bekannt, unter den Metallen das Wolfram am intensivsten kaltbearbeiten, d. h. der spezifische Widerstand ändert sich bei Bearbeitung sehr stark, andererseits ist der Temperaturkoeffizient der spezifischen Wärme bei Zimmertemperatur am größten bei den Metallen Aluminium, Zink, Nickel und Eisen. Nach Wüst¹⁾ beträgt der Temperaturkoeffizient der wahren spezifischen Wärme für die obengenannten Metalle:

Metall	Temperaturbereich	β	c_0 (rund)
Wolfram	0 — 500 ° C	$2 \cdot 10^{-6}$	0,03
Aluminium	0 — 657 ° C	$77 \cdot 10^{-6}$	0,22
Zink	0 — 419 ° C	$87 \cdot 10^{-6}$	0,09
Nickel	0 — 320 ° C	$105 \cdot 10^{-6}$	0,10
Eisen	0 — 725 ° C	$114 \cdot 10^{-6}$	0,10

¹⁾ Wüst, Forsch.arb. Ver. Deutsch. Ing. Heft 204 (1918), S. 58.

Wir haben nun Messungen an Wolfram und Nickel ausgeführt, und zwar nach der calorimetrischen Methode.¹⁾

Das benutzte Vakuumcalorimeter war ein großes versilbertes Dewargefäß (Abmessungen 14 · 14 · 16 cm), mit konstant rotierendem Rührwerk versehen, die Heizung des Metalls geschah in einem mit Asbest isolierten Dampfmantel (100° C), der unmittelbar oberhalb des Calorimeters aufgestellt war. Die Anfangstemperatur des Calorimeters wurde so gewählt, daß die Strahlungskorrektur so niedrig wie möglich oder zu vernachlässigen war. Der Wasserwert wurde durch Eichung des Calorimeters mit ausgeglühtem Elektrolytkupfer bestimmt, dessen spezifische Wärme genau bekannt ist. Für die spezifische Wärme wurde 0,0936 angenommen.

In untenstehender Tabelle bedeutet Cu das Gewicht in Gramm des Kupfers, $t_1 - t_e$ die Temperaturerniedrigung des Kupfers, Δt die eventuell korrigierte Temperatursteigerung des Wassers, H_2O das Gewicht des Wassers (korrigiert für das Vakuum) und W den berechneten Wasserwert.

Cu	$t_1 - t_e$	Δt	H_2O	W
124,10	72,2	1,021	756,90	64,00
121,95	75,5	1,061	754,05	58,25
121,95	73,4	1,007	775,05	56,97
				Mittel: 59,74

A. Messungen an Wolframmetall.

Das untersuchte kaltbearbeitete Wolfram war sehr reiner Wolframdraht ohne Beimischungen, der von 400 μ bei Zimmertemperatur auf 100 μ gezogen worden war. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands betrug $\alpha = 420 \cdot 10^{-5}$.

Als rekristallisiertes Wolfram wurde derselbe Draht benutzt, nachdem er um einen Wolframstab gewickelt in einer Wasserstoffatmosphäre während einer halben Stunde fast bis zum Schmelzpunkt erhitzt worden war. Dabei stieg der Temperaturkoeffizient bis auf den Wert $\alpha = 480 \cdot 10^{-5}$, welcher dem normalen Wert des ausgeglühten Wolframs entspricht.²⁾ Es wurde gefunden:

¹⁾ Herr VAN UDEN hat uns bei Ausführung der Messungen unterstützt, wofür wir ihm an dieser Stelle besonders danken.

²⁾ GEISS und VAN LIEMPT, Z. f. Metallk. Juni 1925.

Kaltgezogenes Wolfram.

W	$t_1 - t_e$	Δt	H ₂ O	S. W.
244,25	72,2	0,677	787,75	0,03254
244,25	72,1	0,689	769,75	0,03245
244,25	72,7	0,673	793,75	0,03235

Mittel: 0,03245

Rekristallisiertes Wolfram.

222,10	74,1	0,632	775,90	0,03209
219,25	75,9	0,645	781,25	0,03261
216,30	75,1	0,645	758,70	0,03250

Mittel: 0,03240

Die Genauigkeit der Messungen ist nicht größer als $\pm 1\%$, so daß ein bestehender Unterschied in spezifischer Wärme innerhalb der Beobachtungsfehler liegt.

Nach der oben angeführten Formel berechnet man:

$$e_k - c_r = 0,0000019,$$

also einen Unterschied von $0,006\%$, der nicht meßbar ist.

Der gefundene Wert für die spezifische Wärme des Wolframs ist etwas niedriger als von früheren Forschern gefunden wurde. (Vgl. untenstehende Tabelle.)

Autoren	Methode	Gemessen an	S. W.	Temp.-Bereich in Grad
GRODSPEED u. SMITH ¹⁾	Joly	feines Pulver	0,0338	20—100 ° C
DEFOQUE und GUICHARD ²⁾	Wasser- calorimeter	Präparat v. MOISSON (Tungstène fondu 99,81—99,87% W)	0,0340	15—93 ° C
WÜST ³⁾	Oberhoffer	Pulver reinstes KAHLBAUM	0,0333	0 ° C

Der Unterschied wird begreiflich, wenn man bedenkt, daß das Pulver immer etwas Oxyd enthält und außerdem vom Wasser zum Teil oxydiert wird, wobei noch Wärme frei wird. So fand RUSSELL⁴⁾ z. B. für die spezifische Wärme des WO₃ bei 24° $c = 0,0783$, also etwa doppelt so hoch als für das reine Wolfram.

In untenstehender Tabelle tritt der Einfluß von kleinen Beimengungen von WO₃ in W auf die spezifische Wärme und auf die Analyse des totalen Wolframgehaltes deutlich hervor.

¹⁾ GRODSPEED und SMITH, *Z. anorg. Ch.* 8 (1895), 207.

²⁾ DEFOQUE und GUICHARD, *Ann. chem. phys.* 24 (1901), 139.

³⁾ WÜST, l. c. S. 26.

⁴⁾ RUSSELL, *Phys. Ztschr.* 13 (1912), 59.

WO ₃ -Gehalt in Gew.-Proz.	S. W.	W.-Gehalt total
0	0,0324	100,00
1	0,0329	99,79
2	0,0333	99,59
3	0,0338	99,38

Zur Ergänzung ist noch die spezifische Wärme von einkristallinem Wolfram — durch Aufpräparieren von einem 75 μ dünnen Pintschdraht in WCl₆-Atmosphäre bis zu einem dicken Stab von 6 mm Durchmesser erhalten¹⁾ — bestimmt. Der Temperaturkoeffizient des elektrischen Widerstands betrug $\alpha = 482 \cdot 10^{-5}$. Um ein Zerschneiden des Glascalorimeters zu verhindern, mußte dabei der Boden des Gefäßes mit Glaswolle versehen werden. Das Gewicht der Glaswolle war 9 g, ihre spezifische Wärme 0,20, wodurch der Wasserwert um 1,8 erhöht wurde.

W	$t_1 - t_e$	Δt	H ₂ O	S. W.
262,3	73,7	0,738	777,7	0,03204
262,2	72,7	0,725	781,8	0,03205
262,3	73,2	0,735	784,2	0,03236

Mittel: 0,03215

Die Übereinstimmung mit den Werten für polykristallinisches Material ist sehr gut.

B. Messungen an Nickel.

Das untersuchte Nickelmetall war Reinnickeldraht von HERAEUS, der allerdings bekanntlich immer etwas Mangan enthält.

Es wurde von 500 μ bis auf 25 μ kalt heruntergezogen. Der Temperaturkoeffizient des kaltgezogenen Drahtes war $\alpha = 505 \cdot 10^{-5}$, der des Drahtes, welcher eine Stunde auf 1000° ausgeglüht worden war: $\alpha = 636 \cdot 10^{-5}$.

Es wurde weiter gefunden:

Kaltgezogenes Nickel.

Ni	$t_1 - t_e$	Δt	H ₂ O	S. W.
95,3	72,9	0,749	900,7	0,1034
95,1	70,7	0,706	925,9	0,1036

Ausgeglühtes Nickel.

Ni	$t_1 - t_e$	Δt	H ₂ O	S. W.
95,0	71,3	0,723	907,0	0,1031
95,0	72,1	0,715	935,6	0,1040

¹⁾ V. ARKEL, *Physica* 3 (1923), 76.

Nach der oben angeführten Formel berechnet man

$$c_k - c_r = 0,00044,$$

also einen Unterschied von 0,4 ‰, der nicht meßbar ist.

Zusammenfassung.

1. Der Unterschied der spezifischen Wärme zwischen kaltbearbeitetem und rekristallisiertem Material läßt sich berechnen nach der Formel:

$$c_k - c_r = \left(\frac{R_k}{R_r} - 1 \right) \frac{c_0 \beta}{\alpha}.$$

Für die Metalle Wolfram und Nickel wird weniger als 0,5 ‰ berechnet.

2. In Übereinstimmung damit wird gefunden, daß die Unterschiede bei Wolfram und Nickel unterhalb dieser Werte liegen.

3. Die spezifische Wärme des reinen Wolframs beträgt: $c = 0,0323 \pm 0,5 \text{ ‰}$ des reinen Nickels $c = 0,1035 \pm 0,5 \text{ ‰}$.

Eindhoven, Physikalisch-Chemisches Laboratorium der Philips Glühlampenfabriken A.-G. Eindhoven (Holland), 10. September 1927.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Februar 1928.

Zur Kenntnis des Systems Aluminiumoxyd/Wasser.

Von GUSTAV F. HÜTTIG UND EBERHARD VON WITTGENSTEIN.

Mit einer Figur im Text.

Bei den im nachfolgenden mitgeteilten Ergebnissen waren die gleichen leitenden Gesichtspunkte, wie bei einer Reihe früherer Arbeiten über die Systeme Metalloxyd/Wasser, maßgebend.¹⁾

1. Herstellung und Beschreibung der untersuchten Präparate:

Präparat A_1 : 50 g des „kristallisierten Aluminiumchlorids“ von E. MERCK wurde in 200 cm³ dest. Wassers gelöst und mit 820 cm³ einer wäßrigen, doppelt normalen, kohlenstofffreien Ammoniaklösung bei Zimmertemperatur versetzt, worauf die Lösung schwach nach NH₃ roch. Hierauf wurde das Gel des Aluminiumoxydhydrates auf einer Nutsche abfiltriert und 3 Stunden mit kaltem Wasser gewaschen, bis das ablaufende Wasser nur noch eine schwache Trübung mit AgNO₃ gab. — Die Zusammensetzung zu Beginn des Versuches (vgl. Abschn. 2) war $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{H}_2\text{O}$. Die Versuchsreihe wurde 3 Stunden nach der Fällung begonnen und dauerte 16 Tage. Bei allen diesen Angaben über die Dauer der Versuchsreihe muß berücksichtigt werden, daß hierbei eine allmähliche Steigerung der Temperatur (vgl. die Tabelle 1) stattfand.

Präparat B_1 : Ein Teil des Präparates A_1 wurde drei weitere Stunden mit kaltem, dest. Wasser gewaschen, worauf das Waschwasser mit AgNO₃ keine Trübung mehr gab. Hierauf blieb das Präparat 10 Tage an der Luft liegen. Es hatte sich während dieser Zeit auf die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,95\text{H}_2\text{O}$ eingestellt und zeigte muscheligen Bruch von schwach grünlicher Farbe, ähnlich dem Hydrargillit. Die nun folgende Untersuchung dauerte weitere 10 Tage.

Präparat B_2 : Ein Teil des Präparates A_1 blieb 3 Monate unter Wasser liegen. Hierauf erfolgte die Untersuchung, die weitere 8 Tage dauerte.

Präparat C_1 ²⁾: 590 g eines durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigten $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ wurde in 2,74 Litern Wasser gelöst und bei einer Temperatur von 48° C mit 188 g festem NH₄Cl und 239 cm³ einer 25%igen wäßrigen NH₃-Lösung versetzt. Hierbei tritt eine Temperaturerhöhung auf 51° C ein, jedoch ohne gleichzeitige deutliche Fällung. Nach einer weiteren Zugabe von 300 cm³ einer 23%igen NH₃-Lösung bei 47° C, die unter lebhaftem Rühren zugesetzt wurde, fiel ein dicker Brei aus, der sich nur allmählich absetzte. Hierauf wurden während

¹⁾ Z. anorg. u. allg. Chem. 121 (1922), 243; 122 (1922), 44; 126 (1923), 167; Ber. 59 (1926), 1232 u. a. O.

²⁾ Diese Fällung ist im wesentlichen nach der von R. WILLSTÄTTER und H. KRAUT, Ber. 56 (1923), 1118 mitgeteilten Vorschrift ausgeführt.

8 Tagen 31 Liter NH_3 -haltigen Wassers auf einer Nutsche durch den Niederschlag hindurch gesaugt, worauf das Waschwasser weder eine Cl' - noch eine SO_4'' -Reaktion zeigte. Am 3. Tage dieser Behandlung schrumpfte das Volumen dieses Niederschlages ziemlich plötzlich zusammen. Nach beendeter Waschung blieb das Präparat 8 Monate in einer gut verschlossenen Flasche liegen. Seine Zusammensetzung entsprach nach dieser Zeit der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7,0\text{H}_2\text{O}$. Hierauf wurde die Untersuchung begonnen, die einen Monat dauerte.

Präparat C_2 ist identisch mit C_1 , nur daß nach beendeter Waschung das Präparat nicht 8, sondern 10 Monate in der angegebenen Weise alterte. Seine Zusammensetzung entsprach nach dieser Zeit der Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,35\text{H}_2\text{O}$. Die Untersuchung dauerte 16 weitere Tage.

Präparat C_3 ist identisch mit C_1 und C_2 , nur daß nach beendeter Waschung das Präparat diesmal 12 Monate alterte und nach dieser Zeit die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6,7\text{H}_2\text{O}$ zeigte. Die darauf folgende Untersuchung dauerte 20 Tage.

Präparat D_1 ist identisch mit den C -Präparaten, es wurde jedoch 3 Monate über 5%iger H_2SO_4 , hierauf zwei weitere Monate über 10%iger H_2SO_4 und dann noch einmal 5 Monate über 5%iger H_2SO_4 und schließlich noch vier weitere Monate in einem verschlossenen Glasgefäß aufbewahrt. Während aller dieser Behandlungsphasen gab das Präparat Wasser ab und zeigte zuletzt eine Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,15\text{H}_2\text{O}$. Die nun folgende Untersuchung dauerte weitere 20 Tage.

Präparat E_1 ist natürlicher Hydrargillit aus Slatonost im Ural. Aus der Analyse ergab sich folgende Zusammensetzung: 59,4% Al_2O_3 ; 31,5% H_2O ; 3,1% CO_2 ; 2,9% MgO ; 2,8% SiO_2 . Das Zustandsdiagramm ist an einem in der Achatreibschale gepulverten Präparat aufgenommen.

Präparat F_1 ist natürlicher Diaspor aus Schemnitz in Ungarn. Dieser enthält lediglich 1,0% SiO_2 als Verunreinigung, die Zusammensetzung der übrigen Substanz entspricht der stöchiometrischen Formel $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1,00\text{H}_2\text{O}$. Das Zustandsdiagramm ist an einem Präparat aufgenommen, dessen Zerkleinerung durch ein 10 Minuten langes, starkes Reiben im Achatmörser bewerkstelligt wurde. Auf Grund einer mikroskopischen Untersuchung ergab sich, daß Teilchen von 3μ häufig, solche von einer Größe um 16μ herum sehr häufig und solche von 100μ bereits selten auftreten.

Präparat F_2 ist Diaspor identisch mit F_1 , jedoch 1 Stunde lang im Achatmörser gerieben. Die Größe der Teilchen liegt zwischen 1μ und 30μ .

Präparat $F_{3a} = F_{3b}$: Hier handelt es sich um zwei Parallelversuche, die an äußerst fein verteiltem natürlichen Diaspor ausgeführt wurden. Das Präparat ist durch einstündiges Zerreiben in einer Achatmühle und weiteres vierstündiges Zerreiben in einem Achatmörser hergestellt worden. Fast sämtliche Partikel hatten eine Größe unterhalb 1μ , ein kleiner Anteil oberhalb 1μ , wovon nur ganz wenige an 10μ heranreichten.

Präparat G_1 : Etwa 4 g des Diaspors (Präparat F_2) wurden in ein einseitig geschlossenes, dickwandiges Glasrohr aus böhmischem Glas gebracht und 0,5 g reines H_2O zugesetzt. Dann wurde das Glasrohr oben zugeschmolzen und während 24 Stunden auf 350° — 400°C erhitzt. Der Rauminhalt des Glasrohres betrug etwa 50 cm^3 , so daß der Partialdruck des H_2O -Dampfes hierbei bis auf 30 bis 60 Atmosphären anstieg. Hierauf wurde die Temperatur während 7 Stunden allmählich bis auf 150° gesenkt, bei dieser Temperatur dann 12 Stunden belassen

und dann während weiterer 7 Stunden auf Zimmertemperatur gebracht. Hierauf wurde das so entstandene Präparat G_1 untersucht.

Präparat G_2 : Ausgangsstoff war hier das Präparat C_1 , von welchem 1,6 g ohne Wasserzusatz in einem etwa 100 cm³ fassenden Rohr aus böhmischem Glas während 24 Stunden auf 370° gehalten wurde, so daß der hierbei auftretende Partialdruck des Wasserdampfes im Maximum auf etwa 25 Atmosphären ansteigen konnte. Die Abkühlung auf Zimmertemperatur dauerte 12 Stunden.

Präparat G_3 : Den Ausgangsstoff bildete hier natürlicher Hydrargillit (Präparat E_1), von welchem 2,1 g ohne Wasserzusatz in einem etwa 100 cm³ fassenden Rohr aus böhmischem Glas 24 Stunden auf 370° gehalten wurden, so daß der Wasserdampfdruck im Maximum auf etwa 20 Atmosphären ansteigen konnte. Abkühlungszeit: 12 Stunden.

Präparat H_1 ist natürlicher Bauxit von Les Baux. Die im hiesigen Laboratorium von W. FRANKENSTEIN ausgeführte Analyse ergab: Al_2O_3 : 82,56%; Fe_2O_3 : 1,38%; SiO_2 : 1,52%; Glühverlust: 14%.

Präparat I_1 ist „Aloton“. Wir verdanken es dem großen Entgegenkommen der Herren M. BODENSTEIN (Berlin) und Th. FRANTZ (Hannover), daß uns dieselben das fertige Präparat zusandten. In eine 12–14%ige NH_3 -Lösung, die durch ständiges Rühren mit einem hochstehenden Rührer gerührt wird, läßt man Kristalle von Ammoniumalaun einfallen. Die Größe dieser Kristalle muß zwischen den Sieben mit 123 und 324 Maschen pro cm² liegen¹⁾ und es sollen die eingetragenen Kristalle etwa $\frac{1}{4}$ des in der Lösung enthaltenen NH_3 äquivalent sein. Der Rührer darf das sich bildende Hydroxyd selbst nicht erfassen. Nach beendeter Umwandlung in das Hydroxyd wird mit 12–14%iger reiner NH_3 -Lösung und dann mit reinem Wasser dekantiert und dann abermals mit Wasser und NH_3 -Lösung gewaschen. Das so gebildete Aloton behält die Oktaederform des Alauns, zuweilen sogar in glasklaren Kristallen bei.

2. Die experimentellen Ergebnisse sind in der nachfolgenden Tabelle 1 in der üblichen Weise verzeichnet.²⁾ Es bedeutet N die Anzahl der Mole H_2O auf 1 Mol Al_2O_3 , bis zu welchem Wassergehalt die Entwässerung fortgeschritten sein muß, damit bei der Temperatur t (°C) der Wasserdampfdruck 10 mm beträgt.

Eine bildmäßige Veranschaulichung der wesentlichsten Ergebnisse ist in den nachfolgenden Figuren gegeben.

¹⁾ Vgl. LUNGE-BERL, Taschenb. f. d. anorg.-chem. Großind. 6. Aufl. (1921), S. 102.

²⁾ Bei den Versuchen selbst war der Gleichgewichtsdruck des Wasserdampfes nicht immer exakt 10 mm. Etwaige geringfügige Abweichungen sind nach dem NERNST'schen Wärmesatz korrigiert und in der Tabelle die so erhaltenen korrigierten t -Werte aufgenommen. Die ursprünglichen experimentellen Werte, sowie die Werte für Q (= Wärmetönung), k und r [vgl. z. B. Ber. 59 (1926), 1236] befinden sich in der Dissertation E. v. WITTGENSTEIN, „Zur Kenntnis des Systems Aluminiumoxyd/Wasser“, Deutsche Universität, Prag 1928. (Nur Schreibmaschinen-Exemplare.)

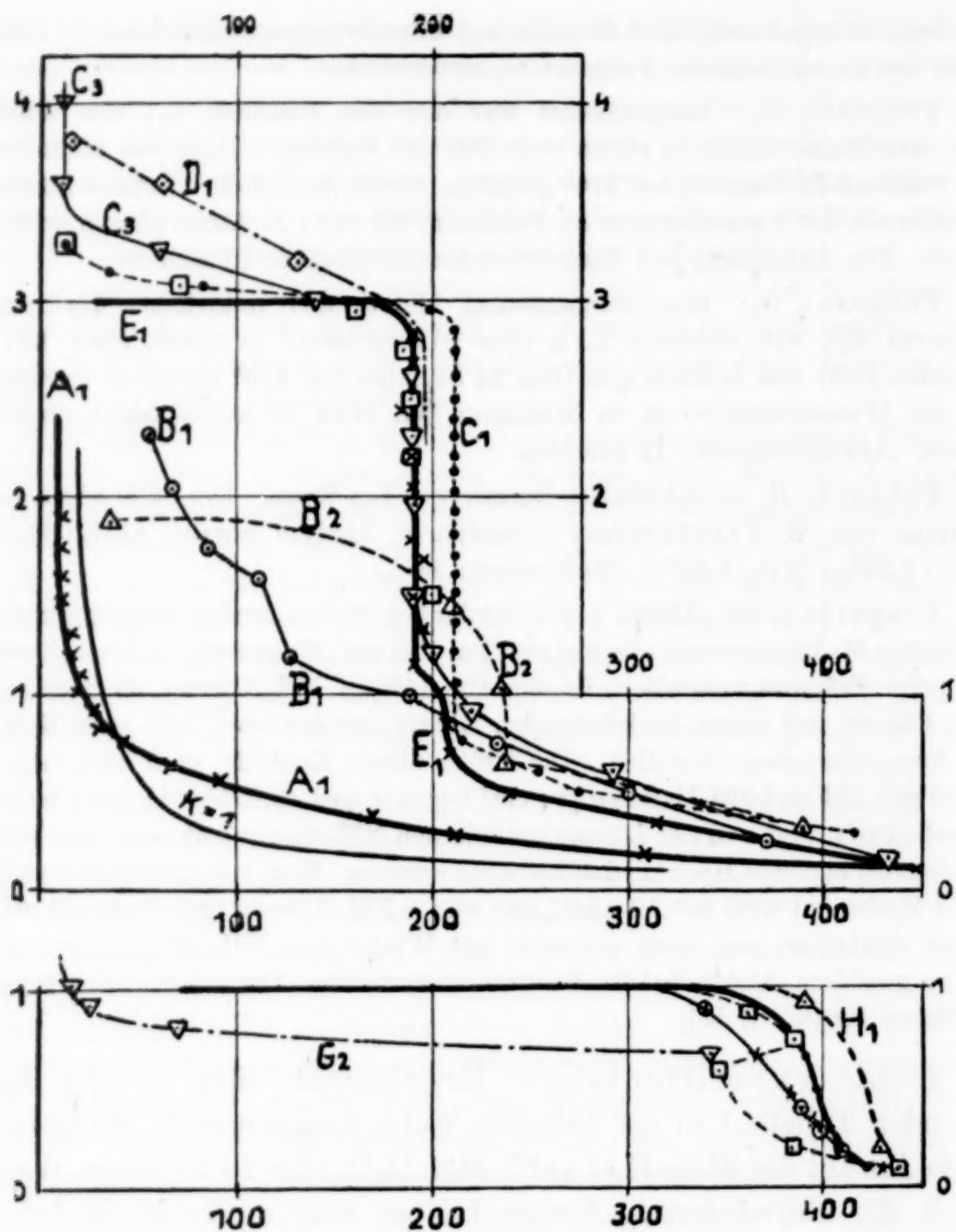


Fig. 1.

Auf der Abszissenachse ist t , auf den Ordinatenachsen ist N eingetragen. Die einzelnen Versuchsreihen sind in bezug auf die Linienführung bzw. Bezeichnung der experimentell erhaltenen Punkte wie folgt aufgenommen: Im oberen Teil der Figur: A_1 : stark voll \times ; B_1 : dünn voll \odot ; B_2 : dünn gestrichelt \triangle ; C_1 : dünn gestrichelt \bullet ; C_2 : ist nicht eingezeichnet, einige experimentelle bestimmte Punkte sind mit \square bezeichnet; C_3 : dünn voll ∇ ; D_1 : strichpunktiert \diamond , jedoch nicht alle Punkte eingezeichnet; E_1 : stark voll \times . Im unteren Teil der Figur: F_1 : stark voll \bullet ; F_2 : dünn voll \times ; F_{3a} : dünn voll \circ ; F_{3b} : dünn gestrichelt \square ; G_1 : nicht eingezeichnet, da vollständig im Gebiete der Diasporkurven F liegend; G_2 : dünn strichpunktiert ∇ , hierbei sind die bei den höheren Temperaturen gewonnenen Werte mit Rücksicht auf das Zusammenfallen mit den Diasporkurven nicht gezeichnet; G_3 : liegt ähnlich wie die Kurve G_2 und ist nicht eingezeichnet; H_1 : stark gestrichelt \triangle .

Tabelle 1.

N	t	N	t	N	t	N	t	N	t	N	t
A_1 :		C_1 :		C_2 :		D_1 :		F_1 :		G_1 :	
1,89	11,4	3,28	13,5	3,26	16,0	3,82	14,0	0,795	368	0,753	371
1,74	12,4	3,14	31,6	3,09	69,0	3,61	62,7	0,641	387	0,634	385
1,59	12,2	3,09	76	2,93	169	3,20	131	0,482	395	0,456	419
1,46	11,8	2,94	201	2,75	186	2,95	195	0,255	405	0,312	419
1,33	16,1	2,84	205	2,53	191	2,63	195	0,099	420	0,205	420
1,22	16,2	2,74	212	2,19	191	2,34	195	0,000	699	0,066	490
1,12	22,1	2,63	212	1,85	191	2,06	195				
1,03	19,2	2,53	212	1,52	200	1,78	195	F_2 :		G_2 :	
0,93	26,0	2,43	212	1,15	208	1,49	195	0,883	339	1,36	12
0,85	28,8	2,33	212	0,90	228	1,20	195	0,675	366	1,17	12
0,75	41,2	2,23	212	0,73	217	0,92	195	0,512	381	1,05	17,5
0,65	66,4	2,13	212	0,55	299	0,73	213	0,373	396	0,93	25
0,57	91,6	2,03	212	0,38	416	0,54	230	0,207	410	0,79	69
0,41	169 ?	1,93	212			0,31	300	0,115	432	0,66	342
0,31	210	1,83	212	C_3 :		0,11	447	0,023	697	0,46	393
0,21	308	1,73	212	5,75	11,7						
0,13	500	1,62	212	5,28	11,7	E_1 :		F_{3a} :		G_3 :	
		1,52	212	4,81	11,7	2,83	189	0,91	343	0,84	20
B_1 :		1,42	212	4,47	11,8	2,67	190	0,39	387	0,65	310
2,33	56,1	1,22	212	3,98	11,7	2,44	184	0,28	396	0,45	399
2,04	66,9	1,06	207 ?	3,58	11,8	2,23	191	0,19	408	0,28	398
1,75	85,0	0,83	207 ?	3,27	61,4	2,05	190			0,17	403
1,59	110	0,72	215	2,99	141	1,82	191	F_{3b} :		0,04	585
1,19	126	0,61	254	2,65	192	1,69	197	0,896	362		
0,99	187	0,51	274	2,30	192	1,53	192	0,735	385	H_1 :	
0,73	234	0,42	350	1,96	192	1,37	196	0,630	346	0,95	392
0,50	302	0,32	415	1,56	192	1,14	191	0,475	376	0,20	432
0,25	371			1,21	204	1,01	204	0,219	385	0,14	434
0,07	519			0,87	221	0,85	207	0,127	441	0,09	442
				0,59	294	0,68	208	0,074	670	0,06	513
B_2 :				0,19	436	0,48	239				
1,87	36,1			0,002	693	0,31	312				
1,45	209					0,091	448				
1,04	238										
0,66	237										
0,33	390										
0,17	622										

Außer des Bauxits von Les Baux (= Präparat H_1) sind auch noch die Zustandsdiagramme von Bauxiten anderer Herkunft mit praktisch dem gleichen Ergebnis vorgenommen worden. Im Hinblick auf den größeren Gehalt an Verunreinigungen bei diesen letzteren Mineralien, die notwendigerweise eine Unsicherheit in der Auswertung bedingen, ist von der Mitteilung dieser Ergebnisse Abstand genommen worden. — Von dem Präparat I_1 ist zwar eine Identifizierung auf röntgenspektroskopischem Wege (vgl. weiter unten), nicht aber auf Grund des Zustandsdiagrammes vorgenommen worden, da angenommen werden kann, daß auch das Zustandsdiagramm gleich dem von C_3 bzw. D_1 ist.

Bei den künstlich hergestellten Präparaten und bei niederen Temperaturen war die Druckeinstellung rascher und die Reversibilität vollständiger, als bei den natürlichen Mineralien und den höheren Temperaturlagen.

Wir sind Herrn J. BÖHM (Freiburg) zu großem Danke verpflichtet, daß er die nachfolgenden Identifizierungen einer Anzahl unserer Präparate auf Grund ihrer Röntgeninterferenzen wie folgt vorgenommen hat¹⁾: B_1 und B_2 (noch etwas älter als in Abschn. 1 angegeben): schwache, breite, verschwommene Linien des Bauxits. C_1 entwässert: amorphes Aluminiumoxyd mit schwachen Interferenzen des γ - Al_2O_3 (= kubische Modifikation des Al_2O_3). C_3 und D_1 : Interferenzstreifen jener Verbindung, die von J. BÖHM²⁾ als vermutliche allotrope Modifikation des Hydrargillits bezeichnet wurde. E_1 : Interferenzen des „Hydrargillits“. E_1 entwässert bis zur Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$: Nur schwache auf eine vorwiegend amorphe Substanz deutende Interferenzen. Es scheinen Bauxitlinien vorhanden zu sein. Die meisten Linien dürften aber von Verunreinigungen herrühren, die im Diagramm des Hydrargillits (E_1) nicht hervortraten, nach der teilweisen Entwässerung aber deutlicher sichtbar geworden sind. G_1 : Interferenzlinien des grobpulverigen Diaspors. G_2 und G_3 : Typische Interferenzlinien des Bauxits. H_1 : Bauxit. I_1 : Interferenzlinien wie bei C_3 und D_1 .

3. Kolloide Systeme Aluminiumoxyd/Wasser: Das Präparat A_1 und ebenso auch die von uns aus demselben während der Untersuchung erhaltenen niederen Entwässerungsstufen müssen auf Grund des Diagrammes als „kolloide Systeme“ angesprochen werden. Damit stehen im Einklang die röntgenspektroskopischen Befunde an ähnlichen Präparaten von R. FRICKE und F. WEVER³⁾, die nur einige sehr schwach angedeutete, breite, verschwommene Interferenzstreifen unbestimmbaren Charakters erhielten und von J. BÖHM⁴⁾ ⁵⁾, der überhaupt keine Interferenzstreifen erhielt. Nun muß das Ausbleiben von Röntgeninterferenzen direkt als das Kriterium eines „amorphen Kolloides“ angesehen werden.⁶⁾⁷⁾

Die in der Kälte gefällten frisch bereiteten Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ zeigen recht angenähert dasselbe Zustandsdiagramm, wie andere

¹⁾ Bezüglich der Arbeitsmethoden und der Nomenklatur vgl. J. BÖHM und Mitarbeiter, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 205; *Kolloid-Z.* **42** (1927), 276. Die Reproduktionen der Originalfilme sind in der Dissertation E. v. WITTGENSTEIN (vgl. Fußnote 2 S. 325) aufgenommen.

²⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 208.

³⁾ R. FRICKE und F. WEVER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **136** (1924), 321f.

⁴⁾ J. BÖHM, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **149** (1925), 205.

⁵⁾ J. BÖHM und H. NICLASSEN, ebenda **132** (1924), 4.

⁶⁾ F. HABER, *Ber.* **55** (1922), 1717ff.

⁷⁾ F. HABER, *Naturw.* **13** (1925), 1007ff.

in gleicher Weise bereiteten, ansonsten aber chemisch untereinander allenfalls recht verschiedenen Oxydhydrate [z. B. $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ²⁾ u. a.]. Von besonderem Interesse würde hier die Realisierung und Untersuchung des Grenzfalles sein, in welchem der Dispersitätsgrad ein Maximum (molekular-disperse Systeme) und der Ordnungsgrad ein Minimum (keine Auswirkung der die Moleküle gittermäßig ordnenden Kräfte) darstellt.³⁾ Es ist wahrscheinlich, daß in diesem Extremfall noch eine weitere Annäherung der Zustandsdiagramme der verschiedenen Systeme Oxyd/ H_2O stattfindet, indem die Diagramme dann lediglich von den idealen osmotischen Gesetzen bestimmt sind, die ihrerseits nur von dem Verhältnis der Molekülzahlen, nicht aber von deren chemischen Beschaffenheit abhängen. Die auf dieser Grundlage berechnete Kurve, die eine molekulare Dispersität des Oxyds und keinerlei Verbrauch von Wasser infolge chemischer Bindung an das Oxyd (welch letzteres wohl kaum gerade bei dem Al_2O_3 zutreffen dürfte) zeigt, ist in der Fig. 1 mit der Beschriftung $k=1$ eingezeichnet.⁴⁾ (Vgl. auch Abschn. 7, letzter Satz.)

4. Übergang eines amorph-kolloiden Systems in ein makroskopisch kristallisiertes System. Die ursprünglich in einem Zustand eines höheren Dispersitäts- und eines geringeren Ordnungsgrades befindlichen Systeme (Zustände hoher „Aktivität“) beginnen mit der Zeit ständig wachsende und ständig geordnetere Aggregate zu bilden, wodurch die individuellen chemischen Kräfte und ihre Verschiedenheiten zum Ausdruck kommen. Dies kann zunächst in dem Auftreten von Inhomogenitäten innerhalb des Systems so in Erscheinung treten, daß noch mehr oder minder regellose Molekülhaufen sich zusammenballen, die relativ größere mit

¹⁾ A. GUTBIER, G. F. HÜTTIG und H. DÖBLING, *Ber.* **59** (1926), 1237, Fig. 2.

²⁾ A. SIMON und TH. SCHMIDT, ZSIGMONDY-Festschrift, Ergänzungsband der *Kolloid-Z.* **36**, 68, Fig. 2.

³⁾ Für solche Untersuchungen wäre allerdings die Methode, Zustandsdiagramme aufzunehmen, wie sie von R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und Mitarbeiter ausgeübt wird, im Hinblick auf die kürzere Dauer der Untersuchung, oder die Methode von R. ZSIGMONDY, W. BACHMANN und E. F. STEVENSON [*Z. anorg. Chem.* **75** (1912), 189] im Hinblick auf die Beibehaltung niedriger Temperaturen und damit in beiden Fällen Verminderung der Alterung während der Untersuchung günstiger. Voraussetzung wäre allerdings im ersteren Fall die Einhaltung konstanter und bekannter Wasserdampfdrucke. Wir befassen uns derzeit mit der Ausarbeitung einer Methodik, die diesen Gesichtspunkten nach Möglichkeit Rechnung trägt.

⁴⁾ Vgl. G. F. HÜTTIG, *Fortschr. d. Chem. Phys. u. phys. Chem.* **18** (1924), 16ff.

Wasser gefüllte Capillarräume untereinander frei lassen.¹⁾ Unbeschadet der Frage inwieweit ein solcher Vorstellungskreis auch auf Systeme mit relativ so geringem Wassergehalt, wie sie die von uns untersuchten Systeme haben, anwendbar ist, läßt sich mit Sicherheit behaupten, daß alle kolloiden Systeme mit der Zeit dem Zustand des geringsten freien Energieinhaltes zustreben, der in der Bildung großer Kristallaggregate besteht. Je nach der Größe der chemischen Affinität des Oxydes zu Wasser und je nach den koordinativen Verhältnissen, wird mit einer mehr oder minder großen Bindungsenergie, bzw. mit einer mehr oder minder großen Anzahl Moleküle das Wasser in das Gitter mit einbezogen oder es kann auch bei der Gitterbildung völlig ungebunden aus dem Aggregat ausgestoßen werden.

Der letztere, wesentlich einfachste Fall, ist in dem System $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ in gut untersuchtem Zustande realisiert. Die hier beobachteten Alterungen bestehen in einer fortschreitenden Bildung von wasserfreien SnO_2 (Kassiterit-)Kristallen und drücken sich im Zustandsdiagramm so aus, daß mit der Zeit eine kontinuierliche Verschiebung des ursprünglichen Zustandsdiagrammes des frisch gefällten $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ gegen das Zustandsdiagramm des reinen Wassers einsetzt, während gleichzeitig die zunächst gar nicht nachweisbaren Röntgeninterferenzen stets an der gleichen Stelle bleibend eine Verringerung der Breite bei wachsender Intensität aufweisen.

Es ist wichtig, daß wir in diesen beiden übereinstimmend kontinuierlich verlaufenden und direkt experimentell bestimmbareren Erscheinungen ein Abbild des kontinuierlich fortschreitenden Prozesses der wachsenden Ordnung und des sich vergrößernden Kornes haben. Hierbei ist es hier belanglos, festzustellen, in welcher Weise sich jeder dieser beiden Faktoren für sich auswirkt (zumal diese beiden Faktoren, wenigstens teilweise, in einem gegenseitigen funktionellen Abhängigkeitsverhältnis stehen). Der Grenzwert, dem hierbei das Interferenzspektrum, bzw. das Zustandsdiagramm zustrebt, kennzeichnet die Kristallform, in die das ursprüngliche amorphe Kolloid sich allmählich umlagert.

Dieser Endzustand, dem das amorphe kolloide System $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ (Präparat A_1) zustrebt, ist der Hydrargyllit $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Präparat E_1), bzw. dessen Entwässerungsprodukte.

¹⁾ Vor einer schematischen Behandlung solcher Systeme ist von R. ZSIGMONDY, dessen Lehrbuch „Kolloidchemie“ (5. Aufl., Leipzig 1925 bzw. 1927) solche Strukturbestimmungen ganz vorwiegend in den Vordergrund des Interesses stellt, mit Recht gewarnt worden.

5. Hydrargillit und dessen Entwässerungsprodukte:
Das Mineral Hydrargillit: (= der von uns untersuchte Körper E_1) hat bei 192°C ($\pm 2^\circ$) den Wasserdampfdruck von 10,0 mm.¹⁾ Das entspricht einem Wasserdampfdruck von etwa $5,10^{-6}$ mm bei 20°C . Debyeogramme sind von diesem Mineral wiederholte Male²⁾ aufgenommen, jedoch im Sinne einer Bestimmung der Gitterstruktur bisher nicht ausgewertet worden. Dadurch, daß auch das von uns untersuchte natürliche Mineral Hydrargillit die gleichen Interferenzstreifen aufwies (vgl. Abschn. 2) wie sie schon früher von J. BÖHM an natürlichem Hydrargillit festgestellt wurden, so steht die Identität dieses Stoffes außer jedem Zweifel. Wir wollen ihn kurz als „Hydrargillit“ bezeichnen (vgl. Abschn. 7).

Entzieht man den Hydrargillitkristallen, denen die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zukommt, bei 192°C allmählich Wasser, so ist der Zerfall dieser Hydrargillitkristalle gerade dann vollständig geworden, wenn 2 Mol H_2O entfernt sind, der zurückbleibende Bodenkörper also die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ hat. Zuzufolge der Röntgeninterferenzen ist der so entstandene Körper ganz vorwiegend amorph. Damit steht die Tatsache in Einklang, daß er sich vollständig bis zu wasserfreiem Aluminiumoxyd entwässern läßt, ohne daß während des Entwässerungsvorganges zwei Phasen im Bodenkörper auftreten. Dieses Monohydrat wäre also prinzipiell gleich einem amorphen Kolloid zu bewerten (z. B. Präparat A_1), das bis zu einer Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ entwässert ist. Gegenüber einem solchen zum Vergleich herangezogenen Präparat ergibt sich aber insofern ein Unterschied, als der durch Entwässerung des Hydrargillits entstandene Bodenkörper ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$) das Wasser fester gebunden hält, daß er ferner Interferenzlinien zeigt, die möglicherweise als sehr schwach auftretende Bauxitlinien gedeutet werden können (die übrigens aber auch schon manchmal bei den frisch bereiteten Präparaten A_1 nachgewiesen werden können) und daß schließlich der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ bereits der Charakter einer stöchiometrischen Verhältniszahl zukommen könnte, die die Reihe sämtlicher kontinuierlich-homogenen, zwischen $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ und Al_2O_3 liegenden Hydratsysteme in bezug auf den möglichen Wassergehalt nach oben zu begrenzt.

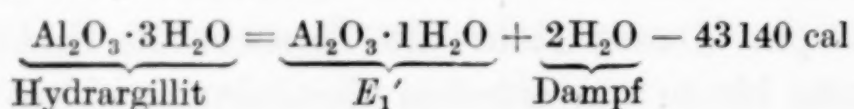
Bezeichnen wir das Präparat, das wir durch Entwässern des Präparates A_1 bis zur Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ erhalten haben,

¹⁾ F. HABER, l. c. gibt hier die Temperatur von rund 200°C an.

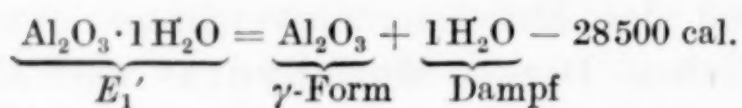
²⁾ R. FRICKE und F. WEVER, l. c.; J. BÖHM, l. c.

mit A_1' und dementsprechend das bis zur Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ entwässerte Präparat E_1 (= Hydrargillit) mit E_1' , so würde im Sinne der obigen Ausführungen E_1' einen fortgeschritteneren Alterungsgrad des Präparates A_1' darstellen, indem bei E_1' bereits die Moleküle und Aggregate des Bauxits vorhanden sind, ohne aber noch zu einem scharfen röntgenspektroskopischen Nachweis ausreichend groß und geordnet zu sein. Dieser fortgeschrittenere Alterungszustand von E_1' gegenüber A_1' würde auch mit der höheren Temperatur bei der Entstehung des ersteren Präparates im Einklang stehen.

Aus früheren Untersuchungen von J. BÖHM ergibt sich, daß das vollständige Entwässerungsprodukt des Hydrargillits γ -Aluminiumoxyd (= kubisches Aluminiumoxyd) ist. Ebenso gibt auch unser Präparat C_1 , das dem Zustandsdiagramm nach dem Hydrargillit sehr ähnlich ist, bei vollständiger Entwässerung ein — allerdings noch vorwiegend amorphes — γ -Aluminiumoxyd. Demnach lassen sich aus unserem Zustandsdiagramm (Fig. 1) folgende thermochemische Daten abschätzen:



und



6. Bauxit: Die als „Bauxit“ bezeichneten Mineralien enthalten neben Tonerde und Wasser meist auch größere Mengen von Eisenoxyd und Kieselsäure. J. BÖHM hat auf röntgenspektroskopischem Wege als Hauptbestandteil dieser Mineralien ein Tonerdehydrat von der Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ festgestellt. Dieses neu entdeckte Monohydrat ist isomer dem Diaspor, aber von diesem strukturell und kristallographisch¹⁾ völlig verschieden. Da die mineralogisch-geologische Bezeichnung „Bauxit“ für die häufig sehr verschiedene Bestandteile enthaltenden Mineralien gilt, ohne daß eine einheitliche Anschauung darüber bestehen würde, was hiervon wesentlich ist, wollen wir künftighin einem Vorschlage J. DE LAPPARENT'S folgend¹⁾, das in den Mineralen „Bauxit“ enthaltene Aluminiumoxyd-Monohydrat als „Böhmit“ bezeichnen. Auf Grund der Identifizierung mit den Röntgenspektren ergibt sich, daß auch die von uns untersuchte Probe des Bauxits von Les Baux (= Präparat H_1) als Hauptbestandteil Böhmit enthält. Sehr auffallend ist der Um-

¹⁾ J. DE LAPPARENT, *Compt. rend.* 184, 1661; *Chem. Zentralbl.* 1927, II, 1141.

stand, daß das Zustandsdiagramm des Böhmits trotz der kristallographischen Verschiedenheit gegenüber Diaspor mit diesem ein nahezu identisches Zustandsdiagramm hat (vgl. Fig. 1) und auf Grund dieser Beobachtungen ein Unterschied zwischen diesen beiden Mineralien überhaupt nicht zutage getreten wäre. Das bedeutet, daß unter den betrachteten Verhältnissen die Affinität der Umwandlung Böhmit \rightleftharpoons Diaspor nahezu gleich Null ist. Das steht in Einklang mit der Tatsache, daß alle beide Modifikationen in der Natur anzutreffen sind (vgl. hierzu das im Abschn. 8 über Diaspor Gesagte). Der in der Fig. 1 zwischen H_1 (Böhmit) und den F -Kurven (Diaspor) sich ergebende kleine Unterschied könnte nur sehr vorsichtig in Rechnung gesetzt werden, da das Diagramm von H_1 im Gegensatz zu allen übrigen Diagrammen von einem anderen Beobachter (W. FRANKENSTEIN) aufgenommen ist.

7. Die durch Alterung der amorph-kolloiden Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ entstehenden Stoffe: Die (in Abschn. 3 beschriebenen) amorph-kolloiden Aluminiumoxydhydrate gehen (nach dem in Abschn. 4 charakterisierten, in doppelter Weise direkt experimentell verfolgbaren Verlauf) allmählich in die (in den Abschn. 5 und 6 beschriebenen) kristallisierenden, stöchiometrisch konstituierten Hydrate des Aluminiumoxyds über.

Während auf Grund der Untersuchungen der Alterungserscheinungen an Kolloiden des Systems $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ der Schluß gerechtfertigt erscheint, daß sich dort der Übergang in den stabilen kristallisierten Zustand in der einfachsten Weise nur auf einem Wege vollzieht¹⁾, so daß jeder Zustand durch einen bestimmten Punkt auf diesem Wege gekennzeichnet werden konnte, können sich die Alterungserscheinungen im Falle der kolloiden Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$, je nach den hierbei obwaltenden Umständen auf sehr verschiedenem und mannigfaltigem Wege vollziehen.

Von den durch Alterung der kolloiden Systeme entstandenen Präparaten wollen wir zunächst die mit dem relativ geringsten Alterungsgrad betrachten, das sind die Präparate B_1 und B_2 . Das Präparat B_1 gibt bei dem Entwässern das letzte Mol Wasser in prinzipiell ganz der gleichen Weise ab, wie das Präparat E_1' (vgl.

¹⁾ Natürlich sind derzeit hier auch noch — abgesehen von individuellen Strukturunterschieden im Kolloid — zwei Variable, nämlich „Ordnungsgrad“ und „Dispersitätsgrad“ zu berücksichtigen, so daß auch hier der Zustand nicht durch einen Punkt auf einer Linie, sondern durch Punkte, die auf einer Fläche liegen, gekennzeichnet ist.

Abschn. 5 und Fig. 1), es ist demnach ein ungeordnetes Kolloid mit ersten Anzeichen einer Alterung, von der also aus Analogiegründen angenommen werden muß, daß sie in einer beginnenden Böhmit-(Bauxit-)Bildung besteht. Hat E_1' gegenüber A_1' eine durch einen fortgeschritteneren Alterungsgrad bedingte festere Wasserbindung, so zeigt hier das Präparat B_1 in dieser Beziehung eine noch weitgehendere Verfestigung des Wassers, die aber immer noch nicht die Art und die Festigkeit der Wasserbindung wie sie im fertigen kristallisierten Böhmit vorliegt und durch das Zustandsdiagramm des Präparates H_1 gegeben ist, erreicht.¹⁾ Eine Bestätigung dieser Auffassung bringt die Röntgenuntersuchung, indem sie für das Präparat B_1 eindeutig deutliche, aber noch breite und verschwommene Interferenzen des Böhmits feststellt. Für die Präparate A_1' , E_1' , B_1 und H_1 zeigen also die Zustandsdiagramme und die Debyeogramme übereinstimmend, daß sie in der angegebenen Reihenfolge Glieder einer einsinnigen, kontinuierlich fortschreitenden Reihe sind.

Das bei dem Präparat B_1 über 1 Mol H_2O hinausgehende Wasser muß seiner Bindungsart nach als eine Mittelstellung zwischen Kolloid und stöchiometrisch-kristallisiert gebundenem Wasser bezeichnet werden, indem sein Zustandsdiagramm etwa eine Mittelstellung zwischen der Kurve des Kolloids (A_1) und des Hydrargillits (E_1) einnimmt. Für die Röntgeninterferenzen ist dieser Zustand offenbar noch „zu amorph-kolloid“, um bei denselben zum Ausdruck zu kommen.

Für das Präparat B_2 gilt in bezug auf das bei der Entwässerung verbleibende letzte Mol H_2O genau das gleiche, wie es in bezug auf das Präparat B_1 eben ausgeführt wurde. Hingegen ergibt sich bei B_2 , das sich von B_1 nicht nur durch eine längere Alterungszeit, sondern auch durch eine damit verbundene Aufbewahrung unter Wasser unterscheidet, gegenüber B_1 ein Unterschied in der Art der Wasserbindung des über 1 Mol H_2O hinausgehenden Wassers. Das Zustandsdiagramm zeigt hier als Zwischenbildung das Bild eines durch teilweise Alterung entstandenen instabilen Dihydrates, das sich mit ziemlicher Näherung an die eine richtige stöchiometrische Verbindung kennzeichnende Treppenkurve abbauen läßt.²⁾

¹⁾ J. SHIDER, *Mem. Coll. Scie. Kyoto Imp. Univ.* [A] 9 (1925), 43 (*Chem. Zentralbl.* 1926, I, 606) gibt von Aluminiumhydroxyden, die sieben Monate unter Wasser aufbewahrt waren an, daß sie noch immer nicht Hydrate im definierten Zustande darstellen.

²⁾ M. GUICHARD, *Bull. Soc. Chim. de France* [4] 39, 190 (*Chem. Zentralbl.* 1926, I, 3306) beschreibt ein Dihydrat, das bei 200° C, $p_{H_2O} = 26$ mm hat, also mit unserem Befund verträglich ist. — Vgl. auch J. BÖHM, l. c. S. 207.

Die aus unserem Zustandsdiagramm gefolgerte Existenz eines Dihydrates verliert allerdings an Beweiskraft, wenn man die Möglichkeit des Vorliegens von Gemengen zuläßt. Da etwa 1 Mol H_2O sich gleich dem entsprechenden Wasser des Präparates B_1 verhält, würde dann z. B. die Möglichkeit eines beigemengten neuen, leicht zersetzlichen Trihydrates auch unserem Diagramm genügen. Wenn auch Ausdeutungen dieser Art aus mannigfachen Gründen wenig Wahrscheinlichkeit besitzen, so muß doch die Tatsache, daß auch das Präparat B_2 nur die Röntgeninterferenzen der beginnenden Böhmitbildung zeigt, hier zur Vorsicht mahnen.

Die Präparate C_1 , C_2 , C_3 und D_1 , die in der Wärme gefällt sind und auch die längste Zeit zum Altern hatten, zeigen bereits weitgehende Annäherung an das Diagramm des „Hydrargillits“. Sehr beachtenswert ist der Umstand, daß die Röntgeninterferenzen hier nicht die Charakteristik des „Hydrargillits“ (vgl. Abschn. 5), sondern diejenige eines von J. BÖHM bereits früher festgestellten Trihydrates besitzen, das wir hypothesenfrei des weiteren als „Isomeres des Hydrargillits“ bezeichnen wollen. Wie bereits bei den Beziehungen zwischen Diaspor und Böhmit (vgl. Abschn. 6), werden wir uns also vielleicht auch hier damit abzufinden haben, daß zwei Isomere — hier der „Hydrargillit“ und das „Isomere des Hydrargillits“ — die durch völlig verschiedene Röntgeninterferenzen gekennzeichnet sind, doch nahezu das gleiche Zustandsdiagramm besitzen. Im vorliegenden Falle kann gegen eine solche Darstellung des Sachverhaltes noch der Einwand erhoben werden, daß das sich hier unzweifelhaft bildende „Isomere des Hydrargillits“ sich während des Entwässerns mit Rücksicht auf die hierbei angewendeten höheren Temperaturen in den „Hydrargillit“ selbst umlagert und demnach auch das Zustandsdiagramm des „Hydrargillits“ und nicht das seiner Isomeren zur Beobachtung gelangt. Hier ist in der Tat noch eine weitere Überprüfung nötig. Der analoge Einwand in bezug auf die beiden Isomeren Böhmit und Diaspor kann mit Rücksicht auf die ungewöhnlich hohe Beständigkeit dieser beiden Verbindungen (vgl. vor allem die Bombenversuche des Abschn. 9) nicht erhoben werden. Sicher steht aber zumindest für die beiden röntgenspektroskopisch untersuchten Präparate C_3 und D_1 (und im Hinblick auf die gleichen Vorbedingungen wohl auch für C_1 und C_2), daß sie nicht aus „Hydrargillit“, sondern aus dem „Isomeren des Hydrargillits“ bestehen.

Auch der „Aloton“ (= Präparat I_1) besteht aus dem „Isomeren des Hydrargillits“. Ob es sich hier um eine „Pseudomorphose“ (= Beibehaltung der äußeren Form unter gänzlicher Veränderung

der strukturellen Baues) nach Ammonium-Alaun, oder um eine „Pseudostruktur“ (= Beibehaltung des einen Bestandteiles als Gittergerüst unter Entnahme oder Austausch anderer Gitterkomponenten) handelt, kann insoweit nicht festgestellt werden, als die strukturelle Deutung der Debyeogramme nicht erfolgt ist.

Es muß hier noch vermerkt werden, daß das jüngste Präparat, das ist C_1 , die beiden bei der Entwässerung zuerst abgegebenen Moleküle noch fester gebunden hält, als das Mineral Hydrargillit (E_1), indem der Zersetzungsdruck von 10 mm erst bei 212° C (bei dem Mineral Hydrargillit schon bei 192° C) erreicht wird. Ferner ist es auffallend, daß das Präparat D_1 zu den bereits vorhandenen nach Hydrargillitart gebundenen drei Molekülen H_2O , noch ein viertes Molekül H_2O zeolithartig und locker gebunden aufgenommen hat¹⁾, das im übrigen bei der Röntgenaufnahme nicht zur Auswirkung gelangt. Solche Erscheinungen kann man sehr häufig bei Komplexverbindungen beobachten, wenn die maximale Koordinationszahl des Zentralatoms bereits an der Grenze zu einer nächst höheren Koordinationszahl steht.

Nach F. HABER ist das „Isomere des Hydrargillits“ instabil in bezug auf den „Hydrargillit“. Da zur Bildung des Hydrargillits bei Zimmertemperatur schon ein Wasserdampfdruck von etwa $5 \cdot 10^{-6}$ mm ausreicht (vgl. Abschn. 5), wird also der Hydrargillit die endgültige Anordnung sein, dem die Systeme, die das zu einer Hydrargillitbildung ausreichende Wasser besitzen, zustreben.²⁾ Zusammenfassend muß man zu diesem Abschnitt sagen, daß dies auch für die kolloiden Systeme Al_2O_3/H_2O zutrifft. Der Weg, auf dem dieses Endziel erreicht wird, kann je nach den Umständen durch sehr verschiedene Zwischenbildungen — wie mehr oder minder weit vorgeschrittene Böhmitbildung oder instabile Hydrate — in kontinuierlich fortschreitender Weise hindurchgehen.

Eine große Anzahl von Systemen Al_2O_3/H_2O mit verschiedener Entstehungsgeschichte haben R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und Mitarbeiter³⁾ hergestellt und

¹⁾ Ein Mineral $Al_2O_3 \cdot 4H_2O$ beschreiben P. NEOGI und A. K. MITRA, *Journ. Chem. Soc. London* 1927, S. 1222—23 (*Chem. Zentralbl.* 1927, II, 907).

²⁾ Die Frage, ob Hydrargillit auch die geringere freie Energie hat als Korund neben freiem Wasser, kann hier noch nicht behandelt werden. Die Zersetzungs Vorgänge, an denen unsere Dampfdrucke an Hydrargillit und Böhmit gemessen wurden, führen bei vollständiger Entwässerung zu γ - Al_2O_3 bzw. amorphem Al_2O_3 , nicht aber zu Korund. Die Affinität der verschiedenen Al_2O_3 -Arten untereinander ist noch unbekannt.

³⁾ *Ber.* 56 (1923), 149, 1117; 57 (1924), 58, 63, 1082, 1491; 58 (1925), 2448, 2458, 2462; 59 (1926), 2541.

eine große Anzahl wertvoller Charakteristika¹⁾ in bezug auf ihre Löslichkeits- und Adsorptionsverhältnisse gegeben. Die von ihnen angegebenen stöchiometrischen Formeln, die bestimmten im kolloiden Zustand enthaltenen chemischen Individuen entsprechen sollen, halten wir für durchaus möglich (sie haben mehr Wahrscheinlichkeit als die entsprechenden für die Systeme $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ angegebenen Formeln), wir können allerdings aus ähnlichen prinzipiellen Gründen, wie wir sie in bezug auf das System $\text{SnO}_2/\text{H}_2\text{O}$ erörtert haben²⁾, den Beweis für diese Formeln nicht als eindeutig erbracht ansehen. Eine für heterogene Gleichgewichte gültige Schlußweise ohne weitere Vorsichtsmaßregeln auf Systeme zu übertragen, die viele Merkmale von Lösungen und homogenen Gleichgewichten tragen, halten wir für bedenklich. Irgendwelche Aussagen über die chemischen Verbindungen in den amorph-kolloiden Systemen sollen auch von uns in dieser Arbeit nicht gemacht werden. Im übrigen halten wir zumindest den größeren Teil der von R. WILLSTÄTTER, H. KRAUT und Mitarbeiter untersuchten Aluminiumhydroxyde für Systeme, die bereits den Weg der Alterung vom amorph-kolloiden Zustand in der Richtung zum Hydrargillit bzw. dessen Entwässerungsprodukten beschritten haben und somit den in diesem Abschnitt behandelten Systemen einzureihen sind.³⁾ Angesichts der sehr mannigfaltigen Alterungswege, die überdies in kontinuierlicher Weise beschritten werden, halten wir es nicht für wahrscheinlich, daß die Löslichkeits- und Adsorptionseigenschaften noch größere Mannigfaltigkeiten aufweisen. Es wäre vielmehr wichtig festzustellen, ob sich diese letzteren Eigenschaften ebenfalls kontinuierlich variieren lassen und ob die hierbei gewonnenen Bilder den auf Grund der Zustandsdiagramme bzw. Debyeogramme gewonnenen Ergebnisse parallel gehen. § Allgemein betrachtet, müßte sich dies in einem größeren Typenreichtum [bei den Aluminiumoxydhydraten im Vergleich zu den Zinndioxydhydraten auswirken.

Immerhin muß man gerade im Hinblick auf die WILLSTÄTTER-KRAUT'sche Problemstellung damit rechnen, daß neben dem Dispersitätsgrad, dem Ordnungsgrad und den strukturellen Eigentümlichkeiten als ein viertes, den Zustand des amorphen Kolloides bedingende Bestimmungsstück, eine in verschiedener Weise mögliche chemische Hydratisierung der einzelnen Moleküle hinzutreten kann; hierbei ist mit der Möglichkeit des Auftretens chemischer Gleichgewichte ähnlich wie in homogenen flüssigen Phasen zu rechnen.

8. Diaspor und dessen Entwässerungsprodukte: Unter sämtlichen bisher besprochenen Präparaten und deren Umwandlungs- und Entwässerungsprodukten ist niemals das Aluminiumoxydmonohydrat erhalten worden, das in der Natur als das Mineral Diaspor bekannt ist. Sein wesentlichstes Erkennungsmerkmal ist durch die Röntgenaufnahmen von J. BÖHM festgelegt worden.

¹⁾ Vgl. auch D. G. R. BONNELL, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **169** (1928), 345.

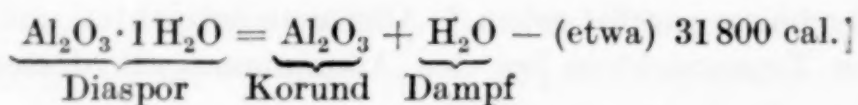
²⁾ G. F. HÜTTIG und H. DÖBLING, *Ber.* **60** (1927), 1029.

³⁾ J. R. I. HEPBURN, *Rec. trav. chem. Pays-Bas* **45**, 321 (*Chem. Zentralbl.* **1926**, II, 9), findet als Ergebnis der Gefrierprodukte einer Anzahl Aluminiumhydroxyd-Gele, daß sie teilweise die Eigenschaften von Kolloiden, teilweise die von kristallinen Körpern haben.

Während F. HABER in seiner Systematik der Aluminiumoxyde und deren Hydrate die bisher besprochenen Hydrate (Hydrargillit und dessen Isomeres, Böhmit) in eine gemeinschaftliche Reihe (= γ -Reihe) einordnet, ist der Diaspor als ein Vertreter einer gesonderten Reihe (= α -Reihe) aufzufassen. Unsere Untersuchungen sind ausschließlich an dem natürlichen Mineral Diaspor aufgenommen worden, die Ergebnisse sind die folgenden:

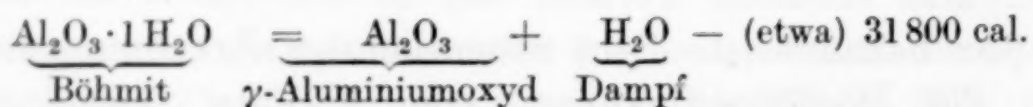
Das Mineral Diaspor (im grob gepulverten Zustande von uns als Präparat F_1 untersucht) hat bei konstant gehaltenem Wasserdampfdruck keine so wohldefinierte Zersetzungstemperatur wie der Hydrargillit. Bei dem Wasserdampfdruck $= p_{H_2O} = 10$ mm beginnt die Wasserabgabe bei etwa 350° C, hat sich bei etwa 395° zur Hälfte und bei etwa 420° zu 90% vollzogen. Um das letzte Wasser vollständig auszutreiben, ist ein weiteres Erhitzen auf mindestens 700° C notwendig. Ein Wasserdampfdruck von 10 mm bei 395° C entspricht etwa einem Wasserdampfdruck von $1 \cdot 10^{-13}$ mm bei 20° C. F. HABER (l. c.) teilt als einheitliche Zersetzungstemperatur 420° C gleichfalls bei $p_{H_2O} = 10$ mm mit.

Aus unseren Daten läßt sich folgende thermochemische Gleichung berechnen:



Hierbei ist das Ergebnis von F. HABER bzw. J. BÖHM, denen zufolge durch Entwässerung von Diaspor Korund entstehen muß, mit zugrunde gelegt. Jedoch muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß der im Abbau erhaltene Korund gegenüber dem Mineral Korund eine „aktive“ Form darstellt, indem dort noch eine Gitterdehnung erhalten sein kann.

Die große Ähnlichkeit des Zustandsdiagrammes des Diaspors mit dem des Böhmits ist schon in Abschn. 6 behandelt worden. Es gilt also für den Böhmit die der obigen thermochemischen Gleichung analoge Gleichung:



Bei allen diesen thermochemischen Gleichungen ist es natürlich auf die Wärmetönung und die durch sie bedingten Größen (z. B. Wasserdampfdruck) nicht ohne Einfluß, ob hierbei die reagierenden und entstehenden Produkte gut ausgebildete Kristalle sind oder in einer dem amorphen Zustand sich mehr oder minder nähernden Form auftreten.

Irgendwelche stabilen, stöchiometrisch definierten niederen Hydratationsstufen des Al_2O_3 gibt es nicht. Jedoch ist hier (wie in allen ähnlichen Fällen, vgl. z. B. diesbezüglich die Zustandsdiagramme aller übrigen Präparate) der letzte schwer austreibbare Anteil des Wassers als eine Vorstufe hierfür aufzufassen, indem die noch vorhandenen Wassermoleküle nicht ausschließlich einem ganz bestimmten Molekül Al_2O_3 zugeordnet sind, sondern in die Wirkungssphäre einer größeren Anzahl Moleküle Al_2O_3 , die bereits ihr Wasser abgegeben haben, fallen.

Im Hinblick auf die geringe Zersetzlichkeit des Diaspors wurde dieses Mineral gewählt, um daran den Einfluß der Korngröße auf das gemessene Zustandsdiagramm zu prüfen. Sowohl die mehr als auch minder weitgehend gepulverten Präparate (F_2 , F_{3a} , vgl. die Angaben bezügl. der Korngröße im Abschn. 1) gaben die gleiche Charakteristik, wie das grob gepulverte Präparat F_1 , nur daß die Zersetzungstemperatur (hiermit also auch die Festigkeit der Wasserbindung) bei den noch relativ wasserreicheren Präparaten etwas geringer war. Die größte Abweichung ergab sich, als die Entwässerung bis zu einer Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,75 \text{H}_2\text{O}$ fortgeschritten war, indem hier bei dem grobkörnigen Präparate die Zersetzungstemperatur etwa 385°C , die des angegebenen feingepulverten Präparates nur etwa 360°C beträgt.

Besonders hervorgehoben muß das Verhalten des feingepulverten Diaspors (Präparat F_{3b}) werden. Bei der Entfernung des ersten Viertel Moles H_2O sind die Zersetzungstemperaturen identisch mit denen des grobgepulverten Präparates F_1 , um von da ab bei der weiteren Entwässerung einen Verlauf zu nehmen, der noch tiefer als der für F_{3a} gemessene liegt. Die nächstliegende Annahme wäre die, daß das Präparat F_{3b} noch einige gröbere Kristallkörner (etwa $\frac{1}{4}$ der gesamten Masse) enthielt. Indessen ist diese Annahme im Hinblick auf die Art der Vorbereitung des Präparates wenig wahrscheinlich. Es liegt hier viel eher eine zuweilen beobachtbare Erscheinung vor, der zufolge aus gut kristallisierten Stoffen die thermische Abspaltung der ersten Anteile praktisch nur vermöge einer Temperatur erfolgen kann, die etwas über der wahren Zersetzungstemperatur liegt¹⁾, worauf dann im Verlaufe des weiteren Abbaues wieder die normalen Verhältnisse eintreten.

¹⁾ Über diese Erscheinungen wird auf Grund eines reichhaltigeren experimentellen Materials eine Arbeit von HÜTTIG und LEWINTER über den Prozeß des Kalkbrennens in nächster Zeit ausführlicher berichten.

Im Hinblick auf die relativ geringen Effekte, die die Änderung der Korngröße bewirkt, sind sie für die hier zu behandelnden Fragen von untergeordneter Bedeutung.¹⁾ Diesbezügliche systematische Untersuchungen sind jedoch in diesem Laboratorium im Gange.

9. Die Ergebnisse der bei höheren Temperaturen und höheren Wasserdampfdrucken ausgeführten Versuche: Diese Versuche hatten vor allem den Zweck, die Beständigkeit des Diaspors bzw. des Böhmits zu prüfen und allgemein die Bedingungen der gegenseitigen Umwandelbarkeit der Glieder der γ - und α -Reihe festzustellen.

Der Diaspor (vgl. Präparat G_1 , Abschn. 1 und 2) wird — wie sich aus dem Zustandsdiagramm und dem Röntgenogramm übereinstimmend ergibt — unverändert wieder erhalten, wenn man ihn während 24 Stunden bis zu 400° C unter einem Wasserdampfdruck von etwa 25 Atmosphären erhitzt. Dieses Ergebnis stimmt auch mit den aus unserem Zustandsdiagramm errechenbaren Daten überein.

Der Hydrargillit (vgl. Präparat G_3 , Abschn. 1 und 2) geht bei einer 24stündigen Behandlung bei 370° unter einem Wasserdampfdruck von 20 Atmosphären — wie das Röntgenogramm zeigt — in kristallisierten Böhmit über. Aus dem Zustandsdiagramm muß gefolgert werden, daß hierbei etwas mehr als die Hälfte der Substanz vollständig kristallisiert ist, während der restliche Anteil von einer Zwischenstufe zwischen amorphem und kristallisiertem Zustand (ähnlich wie ihn die Präparate E_1' und B_1' darstellen) herrührt.

Das gleiche Ergebnis wie bei dem Hydrargillit wird auch bei dem „Isomeren des Hydrargillits“ (vgl. Präparat G_2 , Abschn. 1, 2 und 7) erhalten.

Bei allen diesen Behandlungsweisen resultiert Diaspor und Böhmit. Eine Umwandlung dieser beiden ineinander ist auf den hier eingeschlagenen Wegen nicht gelungen, was abermals mit ihrer geringen Affinität zueinander im Einklang steht.

10. Das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen hat den Charakter eines Grenzesetzes: Alle bisher von uns untersuchten Kolloide zeigen in bezug auf ihr Zustandsdiagramm — wenn auch vielfach sehr kleine — Abweichungen von der durch die rein osmotischen Gesetze geforderten Zustandsgleichung

¹⁾ Nach P. P. v. WEIMARN und T. HAGIWARA, *Kolloid-Z.* **38** 129 soll allerdings durch ein weitgehendes Zerkleinern des Diaspors ein Verschwinden der Röntgeninterferenzen erreicht werden.

$\ln(p_0/p) = N/n$.¹⁾ Es ist eben nur recht selten möglich, ein System zu realisieren, in welchem die die Moleküle ordnenden chemischen Kräfte gegenüber den ungeordneten Diffusionskräften nicht mehr in Erscheinung treten. Wenn wir auf der anderen Seite die kristallisierten stabilen Endprodukte der Alterungsvorgänge betrachten, so können diese niemals eine streng stöchiometrische Zusammensetzung haben, indem neben den die strenge Stöchiometrie fordernden chemischen Kräften auch noch die keine Stöchiometrie und Ordnung kennenden Diffusionskräfte mehr oder minder stark in Erscheinung treten. Demzufolge bezeichnen unsere stöchiometrischen Formeln nicht die tatsächliche Zusammensetzung selbst, sondern den Grenzfall, dem sich das System auch in reinem stabilen Zustand nur mehr oder minder stark nähert. Dem Hydrargillit kann derzeit noch innerhalb des experimentellen Fehlers die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zugesprochen werden. Für den Diaspor stellt aber die Angabe $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ lediglich einen im besten Falle erreichbaren maximalen Grenzwert aus einer kontinuierlichen Reihe von Hydratationsstufen dar.

Diese Fragen, das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen als Grenzgesetz betreffend, sind an anderer Stelle behandelt.²⁾ Es ist nicht nur unzuweckmäßig, sondern geradezu unrichtig, Abweichungen der vorliegenden Art von einer streng stöchiometrischen Zusammensetzung unter den Begriff einer festen Lösung bringen zu wollen.

11. Aktivität der Aluminiumoxyde und Aluminiumhydroxyde: Der Begriff „Aktivität“, der z. B. in der Zusammensetzung „aktiver Sauerstoff“ längst eingebürgert ist und durch die „aktive“ Kohle, Kieselsäure u. a. derzeit eine umfassende Neubelebung erfahren hat, ist auch auf die hier behandelten Systeme übertragbar. Man versteht unter „aktiven“ Stoffen solche Stoffe, die sich durch eine erhöhte Reaktionsfähigkeit bzw. katalytische Wirksamkeit im Vergleich zu demselben Stoff im normalen Zustand

¹⁾ Vgl. G. F. HÜTTIG, „Über Gitterbestandteile, die im Kristallgitter vagabundieren“. *Fortschr. d. Chem., Phys. u. phys. Chem.* 18 (1924), 16 (Verlag Gebr. Bornträger, Berlin, auch als Einzelabhandlung im Buchhandel).

²⁾ G. F. HÜTTIG, „Das stöchiometrische Gesetz von den konstanten und multiplen Proportionen als Grenzgesetz“. *Hochschulwissen* 1927, Heft 5, 6, 7 (Verlag Ed. Strache, Warnsdorf in Böhmen, nur noch als ganze Hefte und nicht mehr als Separata vorhanden). — Vgl. auch die Referate *Z. angew. Chem.* 40 (1927), 551 und *Chem. Zentralbl.* 1927, II, 1925.

Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 171.

auszeichnen. Orientierungsversuche, die in diesem Laboratorium ausgeführt wurden und in systematischer Weise fortgesetzt werden, haben gezeigt, daß die Größe dieser Aktivität unter sonst vergleichbaren Umständen parallel geht mit der Größe der Entfernung, die das betreffende System von seinem endgültigen Gleichgewicht hat, so daß der Betrag an freier Energie, durch den es sich von dem Gleichgewichtszustand unterscheidet, als ein energetisches Maß der Aktivität angesehen werden kann.

Daß z. B. der Bauxit (Böhmit), den wir in allen möglichen Stufen des Inhaltes an freier Energie angetroffen haben (vgl. z. B. die Präparate H_1 , B_1 , E_1' , A_1') ein sehr verschiedenartiger aktiver Stoff sein kann¹⁾, steht mit dem Gesagten ebenso im Einklang wie die Tatsache, daß der Bauxit stets aktiver zu sein pflegt als der Diaspor²⁾, welch letzterer gegenüber dem Bauxit als die stabilere Modifikation angesehen wird. Ein Maximum einer aktiven Wirkung ist im allgemeinen dann zu erwarten, wenn die Bildung der aktiven Substanz sich direkt in dem Reaktionsgemisch vollziehen läßt, an dem in irgendeiner Form ihre Teilnahme erfolgen soll.³⁾

Zuletzt sei auch noch darauf hingewiesen, daß das amorphe Al_2O_3 und das $\gamma-Al_2O_3$ wohl kaum die beiden einzigen Arten des aktiven Vorkommens dieses Oxydes sein dürften. So z. B. entsteht durch Erhitzen von Aluminiumsilicaten⁴⁾ ein aktives Al_2O_3 , das noch wiederum eine neue aktive Art darstellen dürfte. Bezeichnend für die bisher untersuchten aktiven Aluminiumoxydformen ist ihre praktisch unbegrenzt lange Lebensdauer bei gewöhnlichen Temperaturen, aber auch ihre geringe Veränderlichkeit selbst bei verhältnißmäßig recht hohen Temperaturen. In dieser Beziehung verhält sich teilweise ähnlich das SiO_2 — und wie wir aus unseren bisherigen (noch unveröffentlichten) Untersuchungen an dem System CaO/CO_2 folgern müssen — auch das CaO . Man kann sich demnach vorstellen, in welcher — vielleicht nur der organischen Chemie vergleichbaren — Mannigfaltigkeit Al_2O_3 , SiO_2 , CaO und allenfalls

¹⁾ Vgl. hierzu die Bauxitstudien von H. HARPASSOWITZ, *Metall u. Erz* 24, 181.

²⁾ Vgl. z. B. L. SINGER, *Petroleum* 21, 69 (*Chem. Zentralbl.* 1926, II, 69); K. W. ROSENMUND und A. JOITHE, *Ber.* 58, 2054; M. C. BOSWELL und H. M. DILWORTH, *Journ. phys. Chem.* 29, 1489 (*Chem. Zentralbl.* 1926, I, 1925).

³⁾ Vgl. H. C. HOWARD, jr., *Journ. phys. Chem.* 30, 964 (*Chem. Zentralbl.* 1926, II, 2527).

⁴⁾ KALAUNER, Sprechsaal 1914, Heft 25; KOPKA, *Ber. d. tschechoslov. Keram. Ges.* 1926 u. a. O.

noch H_2O , die ja die Hauptkomponenten der Erzeugnisse der Baumaterialien- und keramischen Industrie sind, aufeinander einwirken können und daß lediglich eine Betrachtung der dabei auftretenden endgültigen Gleichgewichte nicht die Gesamtheit der Erscheinungstypen erfassen kann.

Für eine verständnisvolle, rasche und durchgreifende Unterstützung bei der Neueinrichtung dieses Laboratoriums, wodurch die Durchführung dieser und anderer Arbeiten reibungslos und in kürzester Zeit möglich wurde, sind wir der hiesigen Regierung zu Danke verpflichtet.

Prag, Institut für anorganische und analytische Chemie der Deutschen Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 22. Februar 1928.¹⁾

¹⁾ Zusatz bei der Durchsicht der Druckkorrektur am 21. März 1928: Inzwischen ist von W. BILTZ und Mitarbeitern eine Abhandlung zum Abschluß gebracht worden, die sich mit den Amminen des Aluminiumoxydes befaßt. Diese Arbeit erscheint gleichfalls in dieser Zeitschrift. Ihre Ergebnisse stehen trotz der Verschiedenartigkeit der theoretischen und experimentellen Fragestellung mit unseren Ergebnissen in einer sehr erfreulichen Übereinstimmung. Diesbezüglich auf Einzelheiten einzugehen, war bei der Durchsicht der Korrekturbogen nicht mehr möglich. Es soll dies bei einer weiteren Veröffentlichung experimenteller Ergebnisse über einige hier noch offen stehende Fragen erfolgen.

Die Kristallstruktur des Quecksilbercyanides.

Von R. FRICKE und L. HAVESTADT.

Es ist bekannt, daß ein großer Teil der Hg-Salze sich durch auffallend geringe elektrolytische Dissoziation auszeichnet.¹⁾ Ganz besonders stark ausgeprägt ist diese Erscheinung beim Quecksilbercyanid. Hier ist die Ionisation so gering, daß sehr charakteristische Fällungsreaktionen des Hg, wie die Fällung als Oxyd oder als Jodid, ausbleiben.²⁾ Es erschien deshalb von Interesse nachzuprüfen, ob dieses eigenartige Verhalten des Salzes auch im Feinbau seiner Kristalle zum Ausdruck käme.

$\text{Hg}(\text{CN})_2$ kristallisiert ditetragonal skalenoëdrisch³⁾ (Kristallklasse V_d). Als Achsenverhältnis gibt DE LA PROVOSTAYE⁴⁾ an:

$$a : c = 1 : 0,4596.$$

Die von uns verwandten Kriställchen entstammten zum Teil einem schönen Sammlungspräparat, zum anderen Teil waren sie durch Umkristallisieren aus 50%igem Alkohol neu gewonnen. Die Präparate enthielten vierseitige Prismen $\{100\}$ mit verschiedenen Endflächen, z. B. (101) . (Indizierung nach dem aus unseren Messungen folgenden Achsenverhältnis, bei dem c doppelt so groß ist, wie bei DE LA PROVOSTAYE. Vgl. unten.)

Bestimmung des Elementarkörpers.

Wir fertigten zunächst mit Cu-Strahlung Drehkristallaufnahmen an um $[001]$, $[100]$ und $[110]$ und berechneten aus den Schichtlinienabständen nach der POLANYI'schen Beziehung die betr. Identitätsperioden. Die Resultate sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

¹⁾ Vgl. die betr. Lehr- und Handbuchliteratur.

²⁾ Vgl. hierzu z. B. das Kapitel Quecksilber von H. LEY in R. ABEGG's Handbuch der anorg. Chemie II, 2 (1905), S. 627, sowie H. LEY u. K. SCHÄFER, Z. phys. Chem. 42 (1903), 704.

³⁾ P. GROTH, Chemische Kristallographie, I. Teil, Leipzig 1906, S. 223.

⁴⁾ DE LA PROVOSTAYE, Ann. chim. phys. [3] 6 (1842), 159, zitiert bei GROTH l. c.

Tabelle 1.¹⁾

Nr. der Schichtlinie	Aus dem Schichtlinienabstand berechnete Identitätsperiode in Å	Mittelwert in Å
I. Drehdiagramm um [001].		
1	8,91	$J_{[001]} = 8,94$
2	8,97	
3	8,93	
II. Drehdiagramm um [100].		
1	9,83	$J_{[100]} = 9,74$
2	9,69	
3	9,71	
III. Drehdiagramm um [110].		
1	6,89	$J_{[110]} = 6,89$
2	6,89	

Wie man aus der Tabelle erkennt, ergab sich für $J_{[110]}$ ein kleinerer Wert, als für $J_{[100]}$, und zwar war

$$J_{[110]} = \frac{1}{2} J_{[100]} \sqrt{2}$$

(zufällig theoretisch genau). Es konnte aber $J_{[110]}$ nicht als Basis- kante des Elementarkörpers gewählt werden, weil sich dann für $h k$ aller Reflexionen, bei denen l ungerade war, ganzzahlige Indizierung nicht durchführen ließ. (Der wirkliche Elementarkörper mit der Basiskante $J_{[100]}$ war raumzentriert. Vgl. unten.)

Das oben angegebene, von DE LA PROVOSTAYE gemessene Achsen- verhältnis ergibt sich aus $J_{[100]} : \frac{1}{2} J_{[001]}$ auf rund 2 Promille genau. Das aus unseren Messungen folgende Achsenverhältnis $J_{[100]} : J_{[001]}$ beträgt 1:0,918.

Die Größe des Elementarkörpers berechnet sich aus $J_{[100]}^2 \cdot J_{[001]}$ zu $849 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Hieraus errechnet sich an Hand der in der Literatur an- gegebenen Dichte von 4,00 (Durchschnittswert²⁾), dem Molekular- gewicht des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ und der LOSCHMIDT'schen Zahl, daß der Elementarkörper 8 Moleküle enthält. (Gefunden: 8,14.)

Zur weiteren Kontrolle der mitgeteilten Messungen wurde noch ein Drehdiagramm um [101] angefertigt.

¹⁾ Wegen der starken Absorption des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ wurden die Schichtlinien- abstände alle in größerer Entfernung vom Durchstoßpunkt, d. h. nach Möglich- keit nahe den seitlichen Filmenden vermessen.

²⁾ P. GROTH, l. c. Die verschiedenen direkt gefundenen, voneinander ziemlich stark abweichenden Dichten sind angegeben in GMELIN-KRAUT's Hand- buch der anorganischen Chemie, 7. Aufl., Bd. V, 2, 1914, S. 833.

Tabelle 2.

Drehdiagramm um [101].

Nr. der Schichtlinie	Aus dem Schichtlinienabstand berechn. Identitätsperiode $J_{[101]}$ in Å	Mittelwert in Å
1	13,19	13,13
2	13,14	
3	12,96	
4	13,17	
5	13,21	

Aus den oben angegebenen $J_{[100]}$ und $J_{[001]}$ berechnet sich $J_{[101]}$ zu 13,22 Å.

Bestimmung der Translationsgruppe.

Schon aus der Geradzahligkeit von $h + k + l$ sämtlicher indizierten Reflexionen (vgl. unten) ergab sich mit ziemlicher Gewißheit das Vorliegen der raumzentrierten Translationsgruppe I'_h . Außerdem wurde zur direkten Bestimmung ein Drehdiagramm um [111] angefertigt.

Tabelle 3.

Drehdiagramm um [111].

Nr. der Schichtlinie	Aus dem Schichtlinienabstand berechn. Identitätsperiode $J_{[111]}$ in Å	Mittelwert in Å
1	8,22	8,06
2	7,90	

Für die halbe Diagonale des Elementarkörpers berechnet sich aus $J_{[100]}$ und $J_{[001]}$ der Wert 8,21 Å.

Bestimmung der Raumgruppe.

Mit Hilfe der tetragonalen quadratischen Form wurden nun die Reflexionen einer Reihe von Schichtlinien durchindiziert. Wegen der starken Absorption des Quecksilbercyanides wurden dabei die gemessenen Linienabstände nach HADDING korrigiert.¹⁾

Zur Illustration der gefundenen Übereinstimmung sind in Tabelle 4 und 5 die Indizierungen zweier Schichtlinien wiedergegeben.

¹⁾ Vgl. z. B. R. GLOCKER, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, Berlin 1927, S. 175.

Tabelle 4.

Drehdiagramm um [001]. Äquator.

Schichtlinienbedingung $l = 0$. $\lambda = 1,54$. Durchmesser der Kamera 84,9 mm.

$2e$ (korrigiert) in mm	$h^2 + k^2$ gefunden	$h^2 + k^2$ berechnet	Indices	Intensität
24,3	4,03	4	200 β	schwach
26,7	3,95	4	200	sehr stark
38,3	8,06	8	220	mittel
49,0	16,02	16	400 β	schwach
54,6	16,09	16	400	sehr stark
61,1	19,99	20	420	"
70,2	26,02	26	510	mittel
78,4	31,99	32	440	schwach
83,9	36,25	36	600	mittel
88,7	40,13	40	620	stark
100,6	50,25	50	550	"
			710	
109,5	58,24	58	730	schwach
135,1	82,23	82	910	stark
143,5	90,20	90	930	"
154,0	100,00	100	860	schwach
			1000	
161,0	106,36	106	950	"
179,6	122,35	122	1110	stark
190,1	130,53	130	970	"
			1130	
217,5	148,03	148	1220	"

Tabelle 5.

Drehdiagramm um [001]. Zweite Schichtlinie.

Schichtlinienbedingung $l = 2$. $\lambda = 1,54$. Durchmesser der Kamera 84,9 mm.

$2e$ (korrigiert) in mm	$h^2 + k^2$ gefunden	$h^2 + k^2$ berechnet	Indices	Intensität
19,0	2,04	2	112	stark
43,8	9,99	10	312	"
59,7	18,09	18	332	schwach
72,6	26,16	26	512	stark
83,9	34,19	34	532	schwach
86,7	36,29	36	602	"
92,0	40,39	40	622	"
104,4	50,48	50	552	mittel
			712	
106,4	52,17	52	642	schwach
113,6	58,35	58	732	"
120,5	64,38	64	802	mittel
125,0	68,37	68	822	"
138,6	80,49	80	842	schwach
140,9	82,54	82	912	"
161,3	100,27	100	862	stark
			1002	
166,2	104,36	104	1022	"
181,4	116,39	116	1042	"

Eine Übersicht der gefundenen Reflexionen, ebenfalls indiziert nach dem raumzentrierten Elementarkörper, geben wir im folgenden¹⁾:

1. Basispinakoid: 004, 008.
2. Tetragonales Prisma II. Stellung: 200, 400, 600.
3. Ditetragonale Prismen: 420, 510, 620, 730, 910, 930, 950, 1110, 1220.
4. Tetragonale Bipyramiden II. Stellung: 301, 501, 701, 602, 802, 204, 208.
5. Ditetragonale Skalenoëder: 211, 411, 321, 521, 721, 312, 332, 512, 532, 541, 611, 631, 651, 622, 642, 732, 811, 831, 851, 871, 822, 842, 912, 921, 941, 961, 1011, 1031, 1051, 1022, 1042, 1141.

Vom tetragonalen Prisma I. Stellung wurde nur 220 und 440 indiziert, von tetragonalen Bisphenoiden I. Stellung nur 112, weil diese Arten von Interferenzen für die Bestimmung der Raumgruppe unwesentlich waren und wir infolgedessen den Äquator des Drehdiagramms um [110] nicht durchindizierten.

In der Kristallklasse V_d gehören der Translationsgruppe I'_t an die vier Raumgruppen V_d^9 bis V_d^{12} . Von diesen läßt sich V_d^{10} auf Grund der gefundenen Interferenzen mit Sicherheit ausschließen:

Indiziert man, wie es für V_d^9 und V_d^{10} üblich ist, nach dem allseitig flächenzentrierten Elementarkörper (der das doppelte Volumen des raumzentrierten, den obigen Indizierungen zugrunde gelegten Elementarkörpers hat), so gehen die oben angegebenen Reflexionen 301, 501 und 701, welche alle drei sowohl auf der ersten Schichtlinie des Drehdiagrammes um [001], als auch auf dem Äquator des Drehdiagrammes um [100] sicher gefunden wurden, über in die Bisphenoide I. Stellung 331, 551 und 771, und zwar 301 und 701 in jedem Falle eindeutig, 501 nur auf dem Äquator des Drehdiagrammes um [100] eindeutig. (Auf der ersten Schichtlinie des Drehdiagrammes um [001] koincidiert der Übergang in 551 theoretisch mit einem solchen in 711.) Außerdem wurde auf dem Äquator des Drehdiagrammes um [100] noch eine Interferenz gefunden, die oben nicht mit angegeben ist, weil ihre Zugehörigkeit zu 703 oder 107 oder beiden praktisch nicht zu entscheiden war. Bei Umindizierung auf den flächenzentrierten Elementarkörper ergibt sich hier aber 773 oder 117 oder beides, also jedenfalls auch ein

¹⁾ Sowohl theoretisch koincidierende, als auch praktisch auf dem Film zusammenfallende Interferenzen sind nicht mit angegeben.

tetragonales Bisphenoid I. Stellung mit ungeraden Indices, so daß das Auftreten dieser Flächenart im ganzen 6 mal einwandfrei festgestellt ist. Das Auftreten von Reflexionen hhl mit ungeraden Indices widerspricht aber dem Vorhandensein der Raumgruppe $V_d^{10.1)}$

Unter den noch übrigbleibenden 3 Raumgruppen läßt sich auf Grund der Statistik der beobachteten Reflexionen eine Auswahl mit Sicherheit nicht mehr treffen. Hält man sich aber vor Augen, daß $002^2)$ nicht gefunden werden konnte (gesucht wurde nach 002 auf dem Äquator zweier gut exponierter Drehdiagramme um $[100]$ und auf der zweiten Schichtlinie des Drehdiagrammes um $[101]$), so kann man V_d^{12} als diejenige Raumgruppe bezeichnen, welche vorderhand den gefundenen Verhältnissen am besten entspricht.³⁾

Zur Lage der Atome im Gitter.

In der Raumgruppe V_d^{12} können die Schwerpunkte der 8 Moleküle des Elementarkörpers und damit die 8 Hg-Atome untergebracht werden in den zwei vierzähligen Lagen S_4 mit den Koordinaten⁴⁾: $[[0\ 0\ 0]]$; $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2}]]$; $[[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{1}{4}]]$; $[[1\ \frac{1}{2}\ \frac{3}{4}]]$; $[[0\ 0\ \frac{1}{2}]]$; $[[\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 1]]$; $[[\frac{1}{2}\ 0\ \frac{3}{4}]]$; $[[1\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{4}]]$.

Diese Anordnung würde den oben beschriebenen Befund der kürzeren Identitätsperiode in Richtung $[110]$ bei entsprechender Lage der Symmetrieelemente der Kristallmoleküle verständlich erscheinen lassen. Die Eigensymmetrie der Kristallmoleküle wäre relativ klein.

Die je 16 C- und N-Atome können entweder in der allgemeinen 16zähligen Lage C_1 (mit 3 Freiheitsgraden) oder, zu je 8 aufgeteilt, in 8zähligen Lagen C_2 mit je einem Freiheitsgrad sich befinden. Wegen des danach zu erwartenden Vorhandenseins von 4—6 Parametern wurde von Versuchen zur Berechnung des Strukturfaktors abgesehen.

Zusammenfassung.

An Hand von Drehkristallaufnahmen um $[001]$, $[100]$, $[110]$, $[111]$ und $[101]$ wurde für $\text{Hg}(\text{CN})_2$ folgendes festgestellt:

¹⁾ Vgl. H. MARK, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926, S. 390, sowie P. NIGGLI, Geometrische Kristallographie des Diskontinuums, Leipzig 1919, S. 500.

²⁾ und 006 .

³⁾ Vgl. H. MARK, l. c.

⁴⁾ Vgl. l. c., S. 464 und 478.

Die Kantenlängen des Elementarkörpers sind $a = b = 9,74 \text{ \AA}$, $c = 8,94 \text{ \AA}$. Der Elementarkörper enthält 8 Moleküle und ist raumzentriert (Translationsgruppe I'_1).

Wahrscheinlichste Raumgruppe ist V_d^{12} .

Für die Möglichkeit der Durchführung vorstehender Untersuchung, sowie der gleichzeitig publizierten über die Struktur des Be-Oxalates, haben wir wieder zu danken sowohl der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, als auch Herrn Geh.-Rat Prof. Dr. R. SCHENCK, für die kostenlose Überlassung von Filmen Herrn Direktor Dr. G. OLLENDORFF, Wolfen (Kr. Bitterfeld)!

Nachschrift bei der Korrektur: Nach Absendung vorstehender Arbeit zur Redaktion ersahen wir aus dem am 1. März erschienenen Sachregister des Chemischen Zentralblattes für 1927, daß O. HASSEL schon vor uns die Kristallstruktur des $\text{Hg}(\text{CN})_2$ untersucht hat.¹⁾ Unsere Resultate decken sich mit den seinen vollkommen, wenn man von den Fehlergrenzen entsprechenden Differenzen der J-Werte absieht. Trotzdem scheint uns die Mitteilung unserer Untersuchungen nicht zwecklos, weil wir mehrere Drehdiagramme zugrunde gelegt haben, die HASSEL nicht angefertigt hat, nämlich die Drehaufnahmen um $[110]$, $[101]$ und $[111]$.

In der Diskussion der möglichen Punktlagen der Hg-Atome geht HASSEL weiter, als wir. Doch scheint die von ihm (mit Vorbehalt) als wahrscheinlichste angegebene Punktlage

$[\frac{1}{4}, u, \frac{1}{8}]$; $[u, \frac{3}{4}, \frac{7}{8}]$; $[\frac{3}{4}, \bar{u}, \frac{1}{8}]$; $[\bar{u}, \frac{1}{4}, \frac{7}{8}]$;
 $[\frac{3}{4}, u + \frac{1}{2}, \frac{5}{8}]$; $[u + \frac{1}{2}, \frac{1}{4}, \frac{3}{8}]$; $[\frac{1}{4}, \frac{1}{2} - u, \frac{5}{8}]$; $[\frac{1}{2} - u, \frac{3}{4}, \frac{3}{8}]$;
 mit dem Parameter $u = 0,21$ schlecht mit unserem Befund auf dem Drehdiagramm um $[110]$ (vgl. oben) in Einklang zu stehen. Zwischen den diesbezüglichen in Tabelle 1 angegebenen Schichtlinien des gut exponierten Diagrammes waren keine weiteren Schichtlinien zu entdecken.

¹⁾ O. HASSEL, Z. Kristallographie 64 (1926), 217.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität, den 20. Februar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1928.

Die Struktur des $\text{Be}(\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Von L. HAVESTADT.

Im Anschluß an die Strukturbestimmung von $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ¹⁾ wurde ein zweites Berylliumsalz $\text{Be}(\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ röntgenographisch untersucht. Berylliumoxalat gehört zu den wenigen gut kristallisierenden Be-Salzen. Es wurde nach Angaben von PARSONS und ROBINSON²⁾ dargestellt. Das Salz kristallisiert rhombisch bipyramidal und bildet Bipyramiden $\{111\}$ mit großem $\{001\}$. Die Formen $\{011\}$ und $\{101\}$ sind untergeordnet. Die kristallographische Messung von WYROUBOFF³⁾ ergab:

$$a:b:c = 0,8532:1:1,6625.$$

Die Messung von PENFIELD und HEATH⁴⁾ ergab:

$$a:b:c = 0,853:1:1,645.$$

Bestimmung des Elementarkörpers.

Zur Bestimmung der Elementarkörpergröße wurden Dreh-
aufnahmen um $[001]$, $[010]$ und $[100]$ gemacht. Verwendet wurde
Cu-Strahlung. Eine Zusammenstellung der gefundenen Werte findet
sich in der folgenden Tabelle 1.

Tabelle 1.

I. Drehdiagramm um [100].		
Nr. d. Schichtlinie	$J_{[100]}$	Mittelwert
1	6,37	} 6,37 = a
2	6,37	
II. Drehdiagramm um [010].		
Nr. d. Schichtlinie	$J_{[010]}$	Mittelwert
1	7,56	} 7,53 = b
2	7,50	
3	7,54	

III. Drehdiagramm um [001].		
Nr. d. Schichtlinie	$J_{[001]}$	Mittelwert
1	12,45	} 12,45 = c
2	12,46	
3	12,44	
4	12,45	
5	12,44	

¹⁾ FRICKE u. HAVESTADT, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **170** (1928), 35.

²⁾ PARSONS u. ROBINSON, *Z. anorg. Chem.* **49** (1906), 178.

³⁾ WYROUBOFF, *Bull. Soc. Franc. Min.* **25** (1902), 71.

⁴⁾ PENFIELD u. HEATH, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **28** (1906), 559.

Das Verhältnis der Achsen errechnet sich aus diesen Werten zu

$$a:b:c = 0,8452:1:1,6528.$$

Das Volum des Elementarkörpers $v = a \cdot b \cdot c = 597 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$.

Nach der Formel $z = \frac{v \cdot d \cdot L}{M}$ berechnet sich die Zahl der Moleküle im Elementarkörper aus dem Volum, der Dichte, der LOSCHMIDT-schen Zahl und dem Molekulargewicht. Die Dichte wurde nach der Schwebemethode bestimmt und ergab $d = 1,664 (19^\circ)$. Es wurde gefunden $z = 3,986$.

Im Elementarkörper sind also 4 Moleküle.

Bestimmung der Translationsgruppe.

Es gibt in der Klasse V_h 4 Translationsgruppen, und zwar das einfache, das basiszentrierte, das allseitig flächenzentrierte und das raumzentrierte Elementarparallelepiped. Zur Bestimmung der Gruppe wurden weitere Drehaufnahmen gemacht. Die gefundenen Werte stehen in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Drehdiagramm um [110].		
Nr. d. Schichtlinie	$J_{[110]}$	Mittelwert
1	9,89	9,88 (Berech. 9,86) ¹⁾
2	9,91	
3	9,86	
4	9,86	
Drehdiagramm um [101].		
Nr. d. Schichtlinie	$J_{[101]}$	Mittelwert
1	13,88	13,82 (Berech. 13,98) ¹⁾
2	13,85	
3	13,77	
4	13,78	
5	13,83	

Drehdiagramm um [011].		
Nr. d. Schichtlinie	$J_{[011]}$	Mittelwert
1	14,63	14,47 (Berech. 14,55) ¹⁾
2	14,49	
3	14,36	
4	14,51	
5	14,36	
Drehdiagramm um [111].		
Nr. d. Schichtlinie	$J_{[111]}$	Mittelwert
1	16,05	15,85 (Berech. 15,88) ¹⁾
2	15,62	
3	15,86	
4	15,99	
5	15,92	
6	15,65	

Es liegt demnach die Translationsgruppe Γ_0 , das einfach rhombische Elementarparallelepiped vor.

Die allgemeine rhombische quadratische Form

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)$$

wird nach Einsetzen der gefundenen Werte zu der Gleichung

$$\sin^2 \vartheta_{k_a} = 0,0146 h^2 + 0,0104 k^2 + 0,0038 l^2.$$

¹⁾ Nach den Werten von Tabelle 1.

Nach dieser Form wurden die Drehdiagramme durchindiziert. Von den etwa 150 berechneten Reflexionen ist ein Teil als Beispiel für die gefundene Übereinstimmung in Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

Drehdiagramm um $[010]$. Äquator.Schichtlinienbedingung $l = 0$. Durchm. der Kamera: $2\nu = 85,10$ mm, $\lambda = 1,54$.

$2e$ in mm	$\sin^2 \vartheta$ (gefunden)	$\sin^2 \vartheta$ (berechnet)	Indices	Intensität
21,0	0,0151	0,0153	002	mittel
22,8	0,0178	0,0184	101	"
37,5	0,0478	0,0476	200 β	"
41,7	0,0588	0,0584	200	stark
46,8	0,0737	0,0737	202	"
52,5	0,0921	0,0900	105 β	schwach
		0,0971	204 β	
57,7	0,1106	0,1101	105	stark
59,6	0,1177	0,1195	204	"
63,9	0,1344	0,1353	301	"
70,7	0,1628	0,1659	303	schwach
78,8	0,199	0,196	206	mittel
80,8	0,209	0,202	107	"
87,6	0,242	0,234	400	"
89,6	0,252	0,249	402	"
99,6	0,305	0,303	208	schwach
102,5	0,321	0,319	307	mittel
104,3	0,331	0,324	109	"
110,0	0,363	0,369	501	schwach
113,8	0,384	0,382	0010	mittel
115,7	0,395	0,400	503	"
122,8	0,436	0,440	2010	"
124,5	0,446	0,441	309	"
129,0	0,473	0,477	1011	stark
130,7	0,483	0,478	408	"
137,8	0,524	0,526	600	schwach
140,5	0,540	0,541	602	"
148,8	0,588	0,587	604	"
		0,594	3011	
153,0	0,613	0,609	2012	"
		0,616	4010	
160,2	0,653	0,660	1013	stark
161,8	0,662	0,663	606	"
163,8	0,673	0,675	509	schwach
183,2	0,775	0,770	608	mittel
		0,777	3013	
		0,784	4012	
189,4	0,805	0,807	2014	"
		0,811	705	
204,5	0,870	0,874	1015	schwach

Bestimmung der Raumgruppe.

Zur Translationsgruppe Γ_0 der Klasse V_h gehören 16 Raumgruppen. Nach der folgenden Übersicht über die gefundenen Pina-koide und Prismen lassen sich die meisten dieser Raumgruppen sicher ausschließen.

Übersicht über die auftretenden Pinakoide und Prismen.

Pinakoide . . .	200	400	600	020	040	080
	002	004	008	0010	0012	
Prismen . . .	220	320	420	620	720	
	140	240	340	440	740	
	160	260	460	560		
	101	301	501	202	402	
	602	303	503	307	309	
	105	204	206	208		
	011	021	031	012	032	
	014	024	034	016	057	

In der Zone (hko) ist k immer gerade.

In der Zone (hol) ist $h + l$ immer gerade.

Die Zone (okl) ist normal.

Bei den Bipyramiden treten alle möglichen Kombinationen auf, wie es bei der Translationsgruppe Γ_0 zu erwarten ist.

Von den 16 Raumgruppen läßt sich z. B. V_h^2 ausschließen, weil Reflexionen hko und okl mit ungerader Quersumme gefunden wurden. In derselben Weise, d. h. wegen des Auftretens dafür verbotener Reflexionen, fallen 11 weitere Raumgruppen aus.¹⁾ Übrig bleiben V_h^1 , V_h^5 , V_h^{13} und V_h^{16} , von denen sich keine mehr sicher ausschließen läßt. Bedenkt man aber, daß gerade für V_h^{16} alle Auslöschbedingungen erfüllt sind¹⁾, so ist diese Raumgruppe zunächst die wahrscheinlichste.

Zusammenfassung.

Der Elementarkörper des $\text{Be}(\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ enthält 4 Moleküle. Seine Kantenlängen sind

$$a = 6,37, \quad b = 7,53 \quad \text{und} \quad c = 12,45 \text{ \AA}.$$

Es liegt die Translationsgruppe Γ_0 und die Raumgruppe V_h^{16} vor.

Zum Schluß möchte ich Herrn Dr. R. FRICKE für die Anregung zu dieser Untersuchung, sowie für sein stetes Interesse auch an dieser Stelle meinen wärmsten Dank aussprechen.

¹⁾ Vgl. H. MARK, Die Verwendung der Röntgenstrahlen in Chemie und Technik, Leipzig 1926, S. 388 ff.

Münster i. W., Chemisches Institut der Universität, 20. Februar 1928.

Bei der Redaktion eingegangen am 27. Februar 1928.

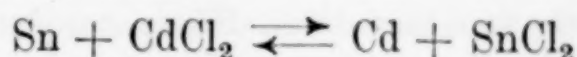
Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. II.

Zinn, Cadmium, Zinnchlorür, Cadmiumchlorid.

VON RICHARD LORENZ, W. FRAENKEL UND PAUL WOLFF.

Mit einer Figur im Text.

Über das Gleichgewicht



ist bereits an anderer Stelle¹⁾ berichtet worden. Dort wurden aber nur die Untersuchungen über die „reine“ (unverdünnte) Reaktion mitgeteilt. An dieser Stelle wird über die Verdünnung des Systems, sowohl der Metallphase, wie der Salzphase berichtet.

A. Zusatz von Wismut.

Da der Schmelzpunkt von Bi bei 271° liegt, konnte die Versuchstemperatur von 600°, wie in den früheren Versuchen²⁾ beibehalten werden. Nach den Schmelzdiagrammen sind die beiden Metalle Bi und Sn³⁾ bzw. Bi und Cd⁴⁾ im Schmelzfluß völlig mischbar, und scheiden beim Erstarren keine Verbindungen aus. Bei 600° liegen somit auch hier neben der Gasphase nur zwei flüssige Phasen (Metall und Salz) vor und das System hat zwei Freiheiten, Temperatur und Zusammensetzung des Ausgangsgemisches, über welche letztere verfügt wurde.

Das System mit Bi-Zusatz ist besonders geeignet zur eingehenden Untersuchung des Verdünnungseinflusses auf die Edelkeit der Metalle, da einerseits wahrscheinlich keine Verbindungsbildung in der schmelzflüssigen Metallphase vorliegt, andererseits die Reaktion ohne Veränderung der Atom- bzw. Molekülzahl einer der Phasen vor

¹⁾ RICH. LORENZ, *Ann. d. Chem.* **453** (1927) 338 (Wallach-Festschrift). In dieser Abhandlung befindet sich im Titel ein sinnentstellender Druckfehler, indem an Stelle von „Zinn“ „Blei“ gesetzt ist.

²⁾ Siehe Anm. 1.

³⁾ A. W. KAPP, Dissert. Königsberg 1901; A. STOFFEL, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 148.

⁴⁾ A. W. KAPP, Dissert. Königsberg 1901; A. STOFFEL, *Z. anorg. Chem.* **53** (1907), 149.

sich geht, und schließlich die Versuchstemperatur von 600° beibehalten werden kann, was einen direkten Vergleich mit der Kurve ohne Zusatz gestattet.

Prüfung auf Indifferenz des Bi-Zusatzes.

Die Indifferenz von Bi gegen CdCl_2 war schon früher bewiesen, die von Bi gegen SnCl_2 wurde durch Schütteln der beiden Stoffe im Schmelzfluß und nachfolgender Analyse dargetan.

Analyse der Metallphase.

Da das angewandte analytische Verfahren eine sehr schnelle, bequeme und ebenso genaue Bestimmung einer Bi-Sn-Cd-Legierung gestattete, und hier zum ersten Male ausgeführt wurde, sei etwas davon erwähnt.

Der Regulus wurde zunächst durch Hämmern, dann in einer Reibschale mit einem Pistill aufs feinste gepulvert, was zur schnellen und vollständigen Herauslösung des Sn und Cd mit HCl unbedingt erforderlich ist. Von dem Metallpulver wird so viel abgewogen, daß ungefähr 0,5–0,7 g Sn+Cd vorhanden sind. Die Einwage wird durch einen Trichter in einen auf Milligramm abgewogenen 200-cm³-Erlenmeyer (Jena) geschüttet, der vorher bei 120° getrocknet wurde und an der Luft erkaltete, ein Tropfen Platinchlorid zugesetzt, mit etwa 50 bis 70 cm³ HCl (1 : 1) nachgespült und mit Capillarverschluß bis zur völligen Lösung von Sn und Cd gekocht, daran erkenntlich, daß bei Wegnahme von der Flamme sofort jede Blasenentwicklung aufhört. (Dauer etwa $\frac{3}{4}$ – $\frac{5}{4}$ Stunde.) Darauf wird möglichst schnell durch ein Glaswollefilter Bi von der Lösung dekantierend getrennt, die man in einen nicht abgewogenen 200-cm³-Erlenmeyer II laufen läßt; das Bi dreimal mit HCl (1 : 1), ohne es durch Herumschwenken aufzuwirbeln, gewaschen, wobei man die Waschflüssigkeit zur Sn-Cd-Lösung hinzugibt.

Erlenmeyer II wird in einer mit kaltem Wasser gefüllten Porzellanschale zur Reduktion von etwa gebildetem SnCl_4 sehr vorsichtig mit 2–3 Messerspitzen Aluminiumgriß versetzt, so lange zur Vermeidung des Übersäuerns im Wasser herumbewegt, bis die lebhafte Wasserstoffentwicklung nachgelassen, und sodann mit Capillarverschluß bis zur völligen Lösung gekocht (Dauer 15–30 Minuten), worauf das Sn wie früher titriert wird.

Im Erlenmeyer I wird das Bi zunächst mit Wasser, das man durch das Glaswollefilter laufen läßt, einmal dekantierend gewaschen, sodann werden mit einer Spritzflasche mit Alkohol die geringen Bi-Mengen auf dem Filter vorsichtig in den Erlenmeyer zurückgespült, vom Alkohol abdekantiert und im Trockenschranke bei 120° C unter dauerndem Durchleiten von CO_2 (zur Vermeidung der Oxydation des Bi) getrocknet (etwa 15–20 Minuten). Alsdann läßt man den Erlenmeyer wieder an der Luft erkalten und zwar in möglichst schiefer Lage, damit CO_2 aus dem Kolben austritt, — denn dieser wurde ja mit Luftinhalt gewogen — und wägt hierauf.

Aus den bekannten Gewichten der zugesetzten Bi-Menge und des Regulus nach dem Schütteln¹⁾ ließ sich unter der Voraussetzung der völligen Indifferenz

¹⁾ Ein kleiner Fehler ergibt sich dabei durch Vernachlässigung des Metallnebels, der aber nur Spuren Bi enthält.

des Bi eine Kontrollberechnung von Bi anstellen, wobei sich stets innerhalb der Versuchsfehler eine ausgezeichnete Übereinstimmung des gefundenen und berechneten Bi ergab. Umgekehrt beweist diese Übereinstimmung natürlich die Indifferenz des Bi, da sich ja dieselbe Bi-Menge vor wie nach der Gleichgewichtseinstellung in der Metallphase vorfindet.

Die Gleichgewichte.

a) In Tabelle 1 sind alle ausgeführten Versuche zusammengestellt. Diese teilen sich in drei Reihen derart, daß die Metallphasen jeder Reihe die gleiche Verdünnung durch Bi-Zusatz besitzen. Als Maß der Verdünnung gilt das Verhältnis $\frac{\text{Bi}}{\text{Sn} + \text{Cd}}$ g-Atome. Bei der ersten Reihe ist dieses Verhältnis gleich 1, bei der zweiten gleich 2, bei der dritten gleich 6. Außerdem wurde noch eine Reihe von Versuchen ausgeführt, bei denen die Verdünnung einen wechselnden Wert hat, zur Bestimmung der Maximalverschiebung. Mit Atomprozent Sn ist das Verhältnis $\frac{\text{Sn}}{\text{Sn} + \text{Cd}} \cdot 100$ gemeint, also ohne Berücksichtigung des Bi-Zusatzes.

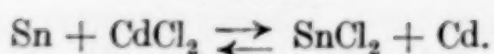
In Spalte 2 stehen die Verhältnisse der Komponenten des Ausgangsgemisches in Gramm-Atomen bzw. Molen, in Spalte 5 die Kontrollberechnung der einen Phasenzusammensetzung aus der experimentell ermittelten anderen Phasenzusammensetzung und der bekannten Zusammensetzung des Ausgangsgemisches.

Nach Tabelle 1, Abschnitt 1, wird das Gleichgewicht mit steigender Zusatzmenge nur bis zu $\frac{\text{Bi}}{\text{Sn} + \text{Cd}} = 3$ verschoben, bleibt aber von da ab bis zur Verdünnung 20 fast unverändert, so daß schon mit jener Verdünnung die maximale Verschiebung erreicht ist.

In Wirklichkeit ist wohl mit steigendem Zusatz eine dauernde Verschiebung verbunden, die aber sehr schnell so klein wird¹⁾, daß man praktisch eine maximale nicht mehr zu vergrößernde Verschiebung erreicht. Trägt man die Verschiebungsgröße, als deren Maß man die Strecken AB'' , AB' , AB in Fig. 1 wählen kann, auf der Ordinate und die Zusatzmenge in Atomen auf der Abszisse eines Koordinatensystems auf, so ergibt sich eine Kurve, die asymptotisch zu einer Parallelen zur Abszisse verläuft.

¹⁾ So verschiebt der Zusatz des ersten Mol Bi den Äquivalenzpunkt A um etwa 3 Atom-Proz. Sn; der Zusatz eines weiteren Mol jedoch nur noch um etwa $\frac{1}{2}$ Atom-Proz. Sn.

Tabelle 1.



Verschiebungen durch Bi-Zusatz bei 600°.

1 Versuch Nr.	2 Ausgangsgemisch in Atomen bzw. Mol	3 Atom-Proz. Sn	4 Mol-Proz. CdCl ₂	5 Mol-Proz. CdCl ₂ (berechn.)
1. Versuche zur Bestimmung der maximalen Verschiebung.				
1	Bi : Sn : CdCl ₂ = 1 : 1 : 1	88,80	—	89,57
2	„ = 2 : 1 : 1	88,38	—	88,78
3	„ = 3 : 1 : 1	—	—	86,38
4	„ = 4 : 1 : 1	—	—	87,01
5	„ = 6 : 1 : 1	86,99	—	86,39
6	„ = 8 : 1 : 1	86,60	—	87,07
7	„ = 10 : 1 : 1	—	—	85,58
8	„ = 20 : 1 : 1	—	—	87,11
9	„ = 20 : 1 : 1	—	—	85,73
10	„ = 20 : 1 : 1	—	—	85,83
2. Verdünnung: $\frac{\text{Bi}}{\text{Sn} + \text{Cd}} = 1.$				
11	Bi : Sn : CdCl ₂ = 1 : 1 : 1	88,80	89,57	88,80
12	„ = 2 : 2 : 1	91,06	84,84	82,12
13	„ = 1 : 1 : 2	85,26	91,89	92,63
14	„ = 3 : 3 : 1	93,54	79,64	80,62
15	„ = 1 : 1 : 3	82,63	93,66	94,21
3. Verdünnung: $\frac{\text{Bi}}{\text{Sn} + \text{Cd}} = 2.$				
16	Bi : Sn : CdCl ₂ = 2 : 1 : 1	88,38	88,78	88,38
17	„ = 4 : 2 : 1	91,79	83,08	83,58
18	„ = 2 : 1 : 2	83,43	92,10	91,72
19	„ = 6 : 3 : 1	94,08	79,77	82,24
20	„ = 2 : 1 : 3	80,21	93,85	93,40
4. Verdünnung: $\frac{\text{Bi}}{\text{Sn} + \text{Cd}} = 6.$				
21	Bi : Sn : CdCl ₂ = 6 : 6 : 1	—	87,16	—
22	„ = 6 : 6 : 1	86,99	86,39	86,99
23	„ = 6 : 6 : 1	—	87,40	—
24	„ = 6 : 6 : 1	—	86,52	—
25	„ = 12 : 2 : 1	91,06	78,73	82,12
26	„ = 12 : 2 : 1	91,50	81,36	82,80
27	„ = 6 : 1 : 2	81,04	90,23	90,52
28	„ = 18 : 3 : 1	93,54	78,46	80,62
29	„ = 6 : 1 : 3	76,89	92,03	92,30
30	„ = 6 : 1 : 4	75,41	93,23	93,85
31	„ = 6 : 1 : 6	70,73	94,55	95,12
32	Bi : Sn : CdCl ₂ : SnCl ₂ = 6 : 1 : 1 : 0,25	95,95	74,98	76,60
33	„ = 6 : 1 : 1 : 0,50	97,61	63,74	64,80
34	„ = 6 : 1 : 1 : 0,75	97,76	55,83	55,80
35	„ = 6 : 1 : 1 : 1,00	98,42	49,37	49,21
36	„ = 6 : 1 : 1 : 1,50	99,24	39,47	39,70
37	Bi : Sn : CdCl ₂ : Cd = 7,2 : 1 : 4 : 0,20	66,93	94,88	95,08
38	„ = 9 : 1 : 4 : 0,50	58,17	97,13	96,81
39	„ = 12 : 1 : 4 : 1,00	45,38	98,80	97,70
40	„ = 15 : 1 : 4 : 1,50	36,53	99,33	98,00

b) In der graphischen Darstellung der Gleichgewichte (Fig. 1) sind durch die experimentell gefundenen Gleichgewichtspunkte jeder der drei obigen Versuchsreihen die ihnen entsprechenden Gleichgewichtskurven b , b' , b'' hindurchgelegt. Man kann sie mit Äquivalenzkonzentrationskurven, d. h. Kurven gleicher Verdünnung, bezeichnen.

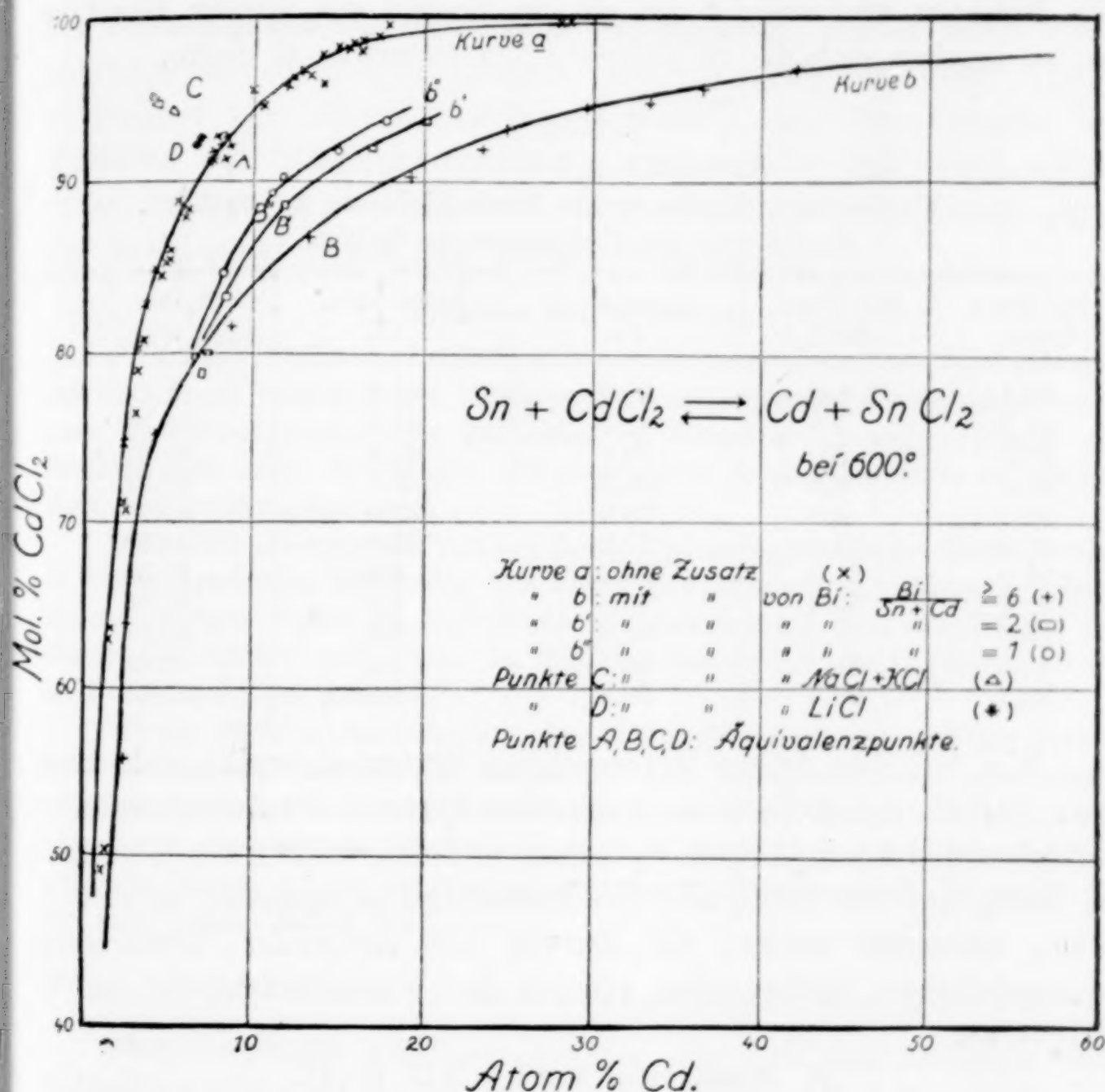


Fig. 1.

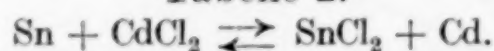
Die Gleichgewichtskurve a unseres Systemes verschiebt sich mit steigender Verdünnung der Metallphase mit Bi bis zu b , der Kurve der maximalen Verschiebung. B , B' , B'' sind die Äquivalenzpunkte der Kurven b , b' , b'' , d. h. sie entsprechen den Gleichgewichten aus den Ausgangsgemischen $\text{Sn}:\text{CdCl}_2 = \text{Cd}:\text{SnCl}_2 = a:b$ in Gramm-Atomen bzw. Molekülen, wobei $a = b$. Sie liegen mit A , dem Äquivalenzpunkte von a , auf derselben Quadratdiagonale.

Massenwirkungsgesetz.

Die allerdings nicht große Unsymmetrie von b , die erst deutlich wird bei Einzeichnung einer symmetrischen Kurve durch B , die das ideale Gesetz wiedergibt, zeigt die Ungültigkeit des idealen Massenwirkungsgesetzes. (Diese Kurve ist in Fig. 1 nicht eingetragen.)

Entnimmt man b in ungefähr gleichen Abständen eine Reihe von Punkten und wendet auf sie die Formel des idealen Gesetzes an, so ergeben sich die in Tabelle 1 verzeichneten C-Werte.

Tabelle 2.



Verschiedene Gleichgewichte durch Bi-Zusatz bei 600°.

Berechnung der Konstanten des M.W.G.

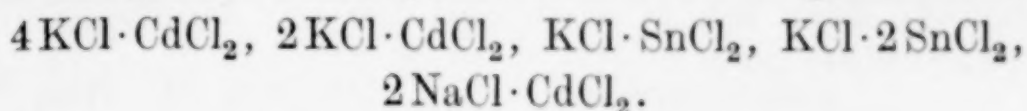
Mol-Proz. CdCl_2	Mol-Proz. SnCl_2	Atom-Proz. Sn	Atom-Proz. Cd	$\frac{\text{CdCl}_2 \cdot \text{Sn}}{\text{SnCl}_2 \cdot \text{Cd}} = C$
99,1	0,9	38,0	62,0	67,49
98,2	1,8	48,0	52,0	50,36
97,0	3,0	58,2	41,8	45,02
95,0	5,0	68,3	31,7	40,94
92,0	8,0	78,0	22,0	40,77
87,0	13,0	87,0	13,0	44,79
79,0	21,0	93,2	6,8	51,56
69,2	30,8	96,5	3,5	61,95
59,0	41,0	97,8	2,2	63,97
48,7	51,3	98,7	1,3	72,08
39,5	60,5	99,2	0,8	80,96

Wie bei den früher untersuchten Systemen ergibt sich auch hier, daß die durch Zusätze verdünnten Systeme die Zwischenglieder zwischen den kondensierten Systemen und den verdünnten Lösungen in bezug auf die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes darstellen. Denn einerseits werden die Kurven mit steigender Verdünnung symmetrischer, andererseits nimmt die Veränderlichkeit der C-Werte ab.

B. Zusatz von NaCl + KCl (1:1).

Als praktisch indifferente Zusätze zur schmelzflüssigen Salzphase unseres Systems kommen die Alkalichloride in Frage. Es wurde als Zusatz das äquimolekulare Gemisch von NaCl und KCl gewählt, das bei 664° schmilzt, und nicht die Salze einzeln, da diese erst bei 774° bzw. 798° schmelzen. Die Versuchstemperatur von 600° mußte allerdings zum völligen Schmelzen des Ausgangsgemisches ein wenig, nämlich auf 650°, erhöht werden, was aber bei dem geringen Temperatureinfluß auf vorliegende Gleichgewichte praktisch nichts ausmacht.

Nach den Schmelzdiagrammen über binäre Salzgemische scheiden sowohl KCl mit CdCl_2 und SnCl_2 als auch NaCl mit CdCl_2 beim Erstarren Komplexverbindungen aus, von denen folgende bekannt sind:



Das Vorhandensein aller oder eines Teiles dieser Komplexsalze im Schmelzflusse ist nicht ganz sichergestellt, jedoch nach Überführungsversuchen von LORENZ und FAUSTI¹⁾ und den Untersuchungen von SILBERSTEIN²⁾ und GANZ³⁾ über ihre Systeme mit Zusätzen zur Salzphase wahrscheinlich gemacht und somit wirken diese Zusätze nur indifferent (d. h. chemisch indifferent) gegen die ihnen nicht zugehörige flüssige Metallphase.

Analyse der Salzphase.

Das abgeschreckte und erkaltete Versuchsrohr mit Inhalt wurde abgewogen, mit dem Pistill vorsichtig auf Filtrierpapier zerschlagen und die Salzphase sofort nach dem Verpulvern in der Reibschale im Wägeglas abgewogen (ebenso der Regulus nach seiner Reinigung). Die abgewogene Salzmenge wurde auf Sn mit FeCl_3 titrimetrisch analysiert.

Sämtliche Glastrümmer mit den Resten des noch anhaftenden Salzes wurden in einem gewogenen Becherglas mit durch HCl schwach angesäuertem Wasser bis zur völligen Reinigung ausgekocht, zweimal dekantierend mit Wasser und einmal mit Alkohol gewaschen, im Trockenschranke bei 120° C getrocknet und nach dem Erkalten gewogen.

Aus der Differenz des Gewichtes vom Gesamtrohr einerseits und der Summe der Gewichte des Regulus der Metallnebel und der Glastrümmer andererseits, ergab sich das Gewicht der Gesamtsalzphase nach dem Versuch. Zieht man von diesem die ursprüngliche Einwage von $\text{NaCl} + \text{KCl}$ (1:1) ab, und rechnet die so erhaltene Menge auf die zur Analyse eingewogene Salzmenge um, so ergibt sich die eingewogene Menge $\text{SnCl}_2 + \text{CdCl}_2$.

Tabelle der Versuche und deren graphische Darstellung.

Man begnügte sich hier (ebenso wie bei den nachfolgenden Versuchen mit LiCl-Zusatz) mit der Bestimmung der Verschiebungsrichtung allein, bestimmte also nur die Verschiebung des Äquivalenzpunktes A (Fig. 1).

a) In Tabelle 2 sind die ausgeführten Versuche zusammengestellt. In Spalte 2 steht das Ausgangsverhältnis der Komponenten zueinander in Grammatomen bzw. Molen, in Spalte 4 ist mit Mol-Proz.

¹⁾ R. LORENZ und G. FAUSTI, *Z. anorg. Chem.* **10** (1904), 630.

²⁾ LORENZ, FRAENKEL und SILBERSTEIN, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **131** (1923), 257.

³⁾ LORENZ, FRAENKEL und GANZ, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **153** (1926), 286.

Tabelle 3.

$\text{Sn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{SnCl}_2 + \text{Cd}$
 Verschiebungen durch Salzzusätze bei 600°.

1 Versuch Nr.	2 Ausgangsgemisch Atom bzw. Mol	3 At.-Proz. Sn	4 Mol-Proz. CdCl ₂	5 Mol-Proz. CdCl ₂ (berechn.)
1. Verdünnung: $\frac{\text{NaCl} + \text{KCl}}{\text{SnCl}_2 + \text{CdCl}_2} = x$ (2, 4, 8).				
41	NaCl : KCl : Sn : CdCl ₂ = 1 : 1 : 1 : 1	94,98	94,50	94,98
42	„ = 2 : 2 : 1 : 1	96,14	95,27	96,14
43	„ = 4 : 4 : 1 : 1	95,88	94,94	95,88
2. Verdünnung: $\frac{\text{LiCl}}{\text{SnCl}_2 + \text{CdCl}_2} = x$ (1, 6, 6).				
44	LiCl : Sn : CdCl ₂ = 1 : 1 : 1	92,45	91,84	92,45
45	„ = 6 : 1 : 1	93,47	92,26	93,47
46	„ = 6 : 1 : 1	93,25	—	93,25

CdCl₂ das Verhältnis $\frac{\text{CdCl}_2}{\text{SnCl}_2 + \text{CdCl}_2} \cdot 100$ gemeint, also ohne Berücksichtigung des Alkalisalzzusatzes. In Spalte 5 ist die aus Ausgangsgemisch und Metallphasenzusammensetzung berechnete Salzphasenzusammensetzung angegeben. Als natürliches Verdünnungsmaß ist das Verhältnis $\frac{\text{NaCl} + \text{KCl}}{\text{SnCl}_2 + \text{CdCl}_2}$ in Molen genommen. Bis zu $\frac{\text{NaCl} + \text{KCl}}{\text{SnCl}_2 + \text{CdCl}_2} = 2$ ist die auftretende Verschiebung des Gleichgewichts von der Zusatzmenge abhängig. Hiermit ist also schon die maximale Verschiebung erreicht.

b) Die Punkte *C* von Fig. 1 stellen die Gleichgewichte graphisch dar. Als Äquivalenzpunkt müssen sie nach einer späteren Erörterung mit *A*, *B*, *B'*, *B''* auf derselben Quadratdiagonale liegen. Mit steigender Verdünnung wandert also *A* auf dieser Diagonale in der entgegengesetzten Richtung wie bei dem Bi-Zusatz.

C. Zusatz von LiCl.

Da der Schmelzpunkt von LiCl bei 606° liegt, konnte bei der alten Versuchstemperatur von 600° gearbeitet werden. Über die Systeme LiCl+SnCl₂ und LiCl+CdCl₂ im Schmelzflusse ist nichts bekannt, jedenfalls liegt nach unseren Versuchen im Schmelzfluß eine homogene Salzphase vor.

Da LiCl äußerst hygroskopisch ist, wurde es sofort in ein durch einen Korken verschlossenes, abgewogenes Versuchsröhrchen ein-

gewogen, die übrigen Komponenten auf ein einfaches molares Verhältnis hierzu umgerechnet, abgewogen und schnell dazugefüllt. Die Analyse der Metallphase wurde wie bei dem unverdünnten System ausgeführt, die der Salzphase in der ganz analogen Weise, wie die Analyse der mit NaCl und KCl versetzten Salzphase. In Tabelle 3 ist mit Mol-Proz. CdCl_2 wieder das Verhältnis,

$$\frac{\text{CdCl}_2}{\text{SnCl}_2 + \text{CdCl}_2} \cdot 100$$

gemeint. Von den Punkten *D* der graphischen Darstellung müssen die Äquivalenzpunkte mit *A*, *B*, *B'*, *B''*, *C* wieder auf derselben Diagonale liegen. Die maximale Verschiebung ist schon mit der Ver-

dünnung $\frac{\text{LiCl}}{\text{SnCl}_2 + \text{CdCl}_2} = 1$ erreicht.

Frankfurt a.M., Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Februar 1928.

Über das angebliche Leuchten von Flüssigkeiten bei ihrer adiabatischen Kompression.

Von G. TAMMANN und C. KRÖGER.

Mit 2 Figuren im Text.

DESAIGNES¹⁾ und HEINRICH²⁾ haben angegeben, daß auch Flüssigkeiten: Öle, Wasser und Salzlösungen, infolge eines plötzlichen Druckstoßes luminescieren. Die Temperaturerhöhung bei der adiabatischen Kompression von Flüssigkeiten ist sehr gering, z. B. beträgt sie beim Wasser bei einem Stoß mit der Wucht von etwa $300 \text{ kg} \times \text{cm}$, entsprechend einem Druck von etwa 3000 kg pro cm^2 bei 20° nur 6° .

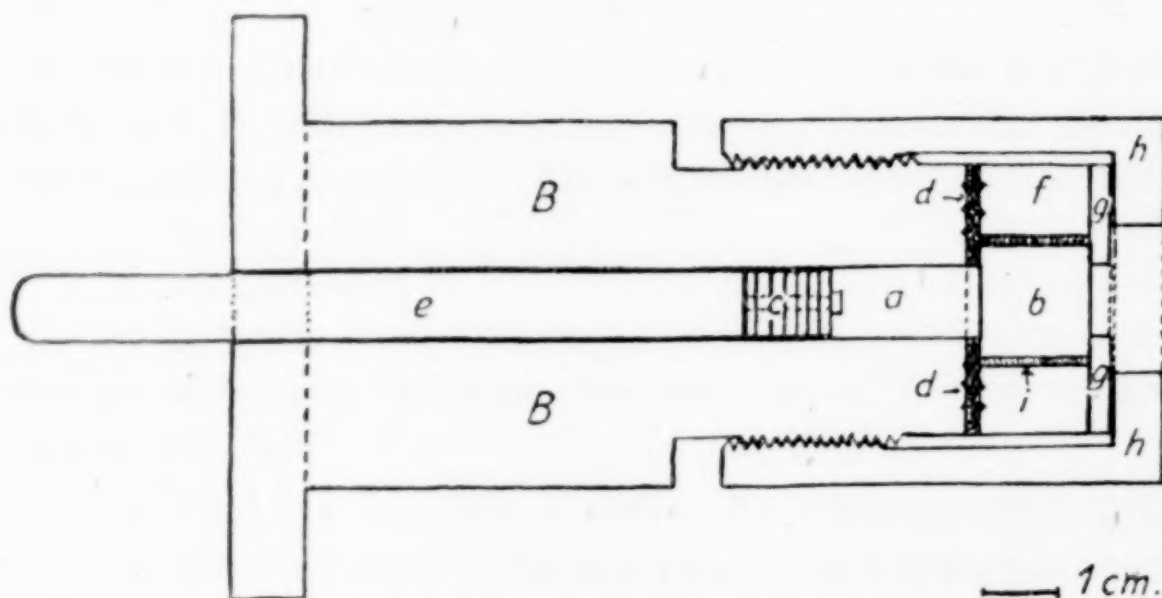


Fig. 1.

Anders verhalten sich die Gase, bei denen die Temperaturerhöhung bei der adiabatischen Kompression leicht auf Temperaturen von 1000° und mehr zu steigern ist. Daß Gase infolge plötzlicher Kompression zu leuchten vermögen, ist bekannt, und daher ist auch darauf zu achten, daß bei der Kompression von Flüssigkeiten in diesen keine Luftbläschen vorhanden sind. DESAIGNES und HEINRICH haben ihre Kompressionen in Glasröhren von $1,4 \text{ cm}$ Wandstärke

¹⁾ DESAIGNES, *Journal de Physique et de Chimie* 1811.

²⁾ PLACIDUS HEINRICH, Über die Phosphoreszenz der Körper. Nürnberg 1820. Band 4.

und einem inneren Durchmesser von 0,9 cm ausgeführt. Solche Glasröhren, die bei den Versuchen von DESAIGNES und HEINRICH häufig brachen, scheinen nicht mehr angefertigt zu werden. Sicherer ist wohl die Ausführung der Versuche in einem Kompressor, der durch Fig. 1 wiedergegeben ist.

Der mit Fett durchtränkte Lederstempel *c* ist auf den Kolben *e* geschraubt, auf dessen Ende der Druckstoß wirkt. Die Flüssigkeit *a* kann durch das Glasfenster *b* während des Stoßes beobachtet werden. Nachdem der Bleiring *d* auf den Stahlzylinder *B* gelegt ist, wird die zu untersuchende Flüssigkeit in den Raum *a* gebracht, und das Glasfenster *b*, welches mit der Gummidichtung *i* in den Stahlring *f* eingepaßt ist, so aufgesetzt, daß Luftblasen zwischen ihm und der Flüssigkeit nicht vorhanden sind. Schließlich wird nach Auflegen der durchlochten Eisenscheibe *g* die Überfangschraube *h* hinreichend stark angezogen, so daß sich die Bleidichtung in die Nuten der

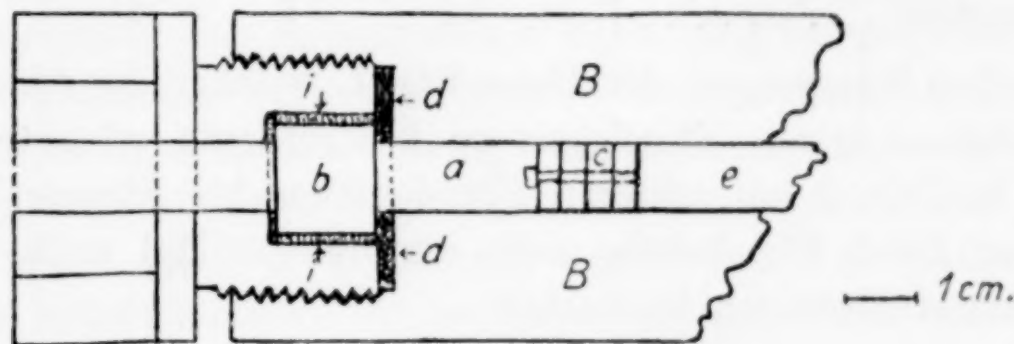


Fig. 2.

Stahlzylinder *B* und *f* drückt. Der Druckstoß auf den Stempel *c* des horizontal eingespannten Stahlzylinders wurde durch einen an der Zimmerdecke aufgehängten Eisenklotz von 8,5 kg Gewicht ausgeübt. Die Wucht des Eisenklotzes konnte zwischen 0 und 3 Meterkilogramm geändert werden.

Bei den ersten Versuchen wurde die durch Fig. 2 angegebene Befestigung des Glasfensters im Stahlzylinder benutzt. Hierbei wird ein Teil der in den Schraubenwindungen vorhandenen Luft beim Schließen des Kompressors leicht zwischen das Fenster *b* und die Flüssigkeit *a* gedrückt. Der Abstand der Oberfläche des Schraubenkopfes vom Glasfenster ist so erheblich, daß die Berührungsstelle zwischen Fenster und Flüssigkeit nicht gut beobachtet werden kann. Bei dieser Versuchsanordnung wurde ab und zu ein Aufleuchten verschiedener Intensität, eben wahrnehmbar bis zum hellsten weißen Blitz von der Intensität einer Knallgasexplosion in einem Eudiometer, bei Druckstößen beobachtet. Von der Wucht dieser Druckstöße hing aber die Intensität des Aufleuchtens häufig nicht ab. In

der Tab. 1 ist die Zahl der Versuche, bei denen ein Aufleuchten und die, bei denen kein Aufleuchten stattfand, für verschiedene Flüssigkeiten angegeben.

Die Farbe des ausgesandten Lichtes war beim Ricinusöl bei Stößen bis zu etwa 2 Meterkilogramm bläulich, bei stärkeren Stößen weiß, beim Natriummetaphosphat (etwa 70%-Lsg.) rötlich, bei stärkeren Stößen wiederum weiß.

Tabelle 1.

	Aufleuchten	kein Aufleuchten
Ricinusöl	46 mal	94 mal
Wasser	0	16
Alkohol [C ₂ H ₅ OH]	0	3
Glycerin	1	4
Natriummetaphosphat [NaPO ₃] [etwa 70%-Lsg.]	22	18
Leinöl	0	3
Paraffinöl	0	3

Mit dem Kompressor der Form Fig. 1, welcher die Abwesenheit der Luftblasen in der Flüssigkeit zu kontrollieren erlaubte, wurde bei den in Tab. 2 aufgezählten Flüssigkeiten bei Abwesenheit von Luftblasen durch Druckstöße nicht ein einziges Mal auch nur das schwächste Aufleuchten beobachtet.

Tabelle 2.

	Aufleuchten	kein Aufleuchten
Ricinusöl	0 mal	33 mal
Wasser	0	47

Die Angabe von DESAIGNES und HEINRICH, daß nicht nur Gase, sondern auch Flüssigkeiten bei Druckstößen in Glasröhren aufleuchten, ist wahrscheinlich nicht auf eine Kompression von Luftblasen zurückzuführen, denn HEINRICH gibt an, daß das Leuchten in einem senkrecht stehenden Glasrohr, in dessen oberen Ende sich der stoßende Kolben befand, am stärksten am unteren Ende des Glasrohres auftrat, in dem doch die Anzahl der Luftblasen sehr gering sein mußte. Jedenfalls ist eine Piezoluminescenz¹⁾ für Flüssigkeiten in Stahlröhren nicht nachweisbar.

¹⁾ TRAUTZ, *Z. phys. Chem.* **53** (1905), 33.

Göttingen, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1928.

Das Anlaufen des Palladiums beim Erhitzen in Luft und bei anodischer Polarisation.

Von G. TAMMANN und J. SCHNEIDER.

Mit 3 Figuren im Text.

Es sind einige Fälle bekannt geworden, in denen sich Anlauf-farben entwickeln bei der Einwirkung eines gasförmigen Reagenzes und eines analogen Reagenzes, gelöst in Wasser. So bilden sich Anlauf-farben bei der Einwirkung von H_2S -haltiger Luft auf Kupfer und Silber, aber auch bei der Einwirkung von Na_2S in Lösung.¹⁾ Bei der Einwirkung von Sauerstoff auf Eisen und Eisen-Silicium-Misch-kristalle entstehen nach F. KÖRBER²⁾ Anlauffarben sowohl in Luft als auch in einer heißen Lösung von Natriumpikrat. Bei der Ein-wirkung von Luft auf Palladium bei erhöhter Temperatur entstehen Anlauffarben, aber auch bei der anodischen Polarisation in ver-dünnter Schwefelsäure. Es ist bekannt, daß Palladiumblech nach dem Erhitzen an der Luft auf 400—750° bunt wird und nach dem Erhitzen auf noch höhere Temperatur sein ursprüngliches Aussehen wieder erhält. Nach LOTHAR WÖHLER³⁾ beträgt die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck des beständigsten Oxydes, PdO , $\frac{1}{5}$ Atm. wird, 789°.

Der Anlauf eines polierten Palladiumbleches in Luft wurde bei Temperaturen von 400—750° beobachtet. Man kann hierbei nicht wie sonst das Metallblättchen durch ein Fenster im Ofen beobachten. Denn bei den Temperaturen von 550—750° ist die Eigenstrahlung des Palladiumbleches so groß, daß man die Anlauffarben nicht mehr erkennen kann. Deshalb wurde das Blech zur Bestimmung seiner Farbe von Zeit zu Zeit aus dem Ofen entfernt. Bei 400° läuft das Palladium erst während einer Stunde bis zum Rot I. Ordnung. Bei 500°, 550°, 600°, 680° und 750° wurden die Farben zwischen Orange I. bis höchstens Gelbgrün II. Ordnung beobachtet.

¹⁾ TAMMANN und KÖSTER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **123** (1922), 220; TAMMANN und BREDEMAYER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **136** (1924), 352.

²⁾ F. KÖRBER, *Z. anorg. u. allg. Chem.* **154** (1926), 269, 272.

³⁾ LOTHAR WÖHLER, *Z. Elektrochem.* **11** (1905), 839.

Die Messungen ergaben, daß Palladium in Luft, wie auch andere Metalle, nach dem logarithmischen Gesetz¹⁾:

$$t = a e^{by} - a$$

anläuft. Trägt man die Logarithmen der Zeiten t , gemessen in Minuten, als Abszissen, die den Farben äquivalenten Luftschichtdicken y in $\mu\mu$ als Ordinaten auf, so erhält man für jede Temperatur eine Gerade, welche die Abszisse bei dem Logarithmus der Zeit a

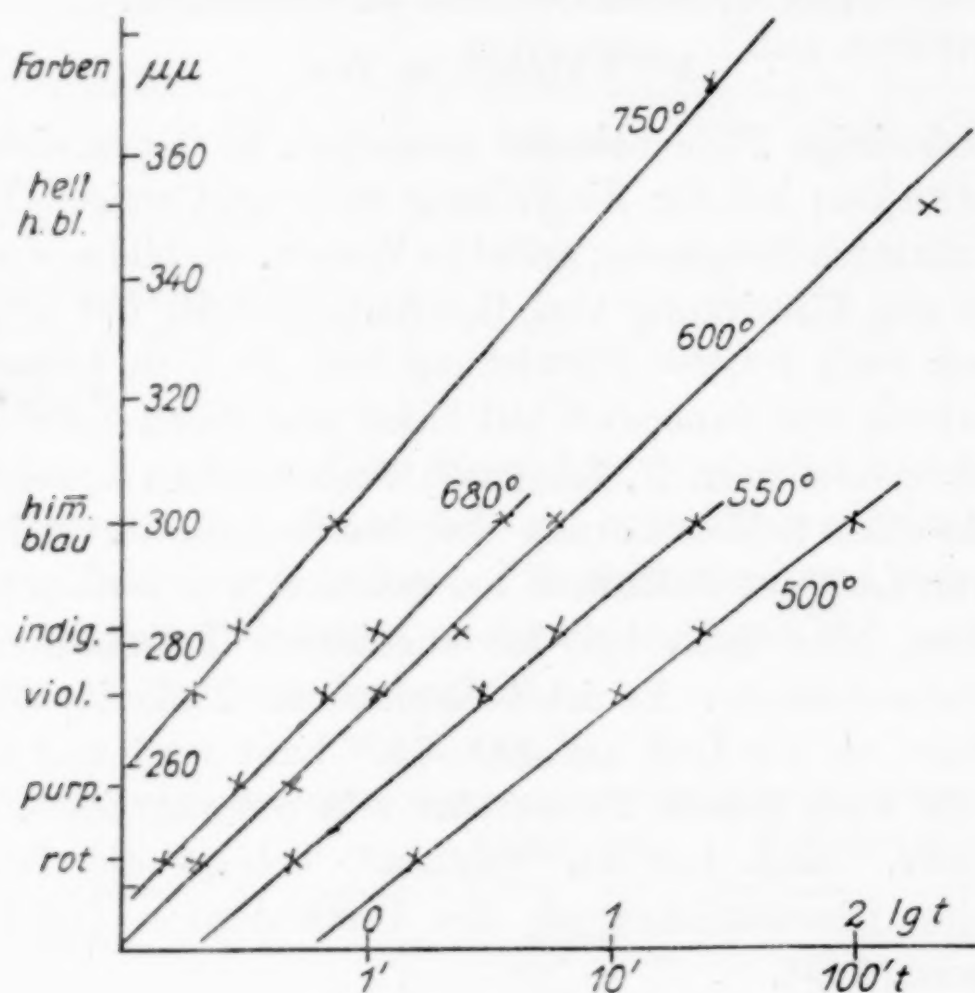


Fig. 1.

schneidet. In Fig. 1 sind die Beobachtungen wiedergegeben. Der b -Wert ist gleich dem Tangens des Winkels, unter welchem die Gerade die y -Achse schneidet:

$$b = \frac{\log t_2 - \log t_1}{\mu_2 - \mu_1}$$

In Tabelle 1 sind die b -Werte für die verschiedenen Temperaturen angegeben. Wenn auch der Logarithmus von b innerhalb des untersuchten Temperaturintervalles sich angenähert linear mit der Temperatur ändert, so führt doch die Extrapolation für 20° zu einem b -Wert, der viel zu klein ist, aus dem sich für 20° nach drei Tagen

¹⁾ G. TAMMANN und KÖSTER, Z. anorg. u. allg. Chem. 123 (1922), 196ff.

eine viel zu dicke Anlaufschicht des Palladiums ergeben würde, nämlich das Rot erster Ordnung.

Tabelle 1.

Temp.	b	$\log b$
750°	0,0230	0,362—2
680°	0,0256	0,408—2
600°	0,0278	0,444—2
550°	0,0317	0,502—2
500°	0,0377	0,576—2

Der Anlauf des Palladium bei anodischer Beladung mit Sauerstoff bei 20°.

Bei der Einwirkung von anodischem Sauerstoff läßt sich der Anlauf der Palladiananode zu viel höheren Oxydschichtdicken verfolgen als in Luft, von Braungelb I. Ordnung bis zu den Farben der

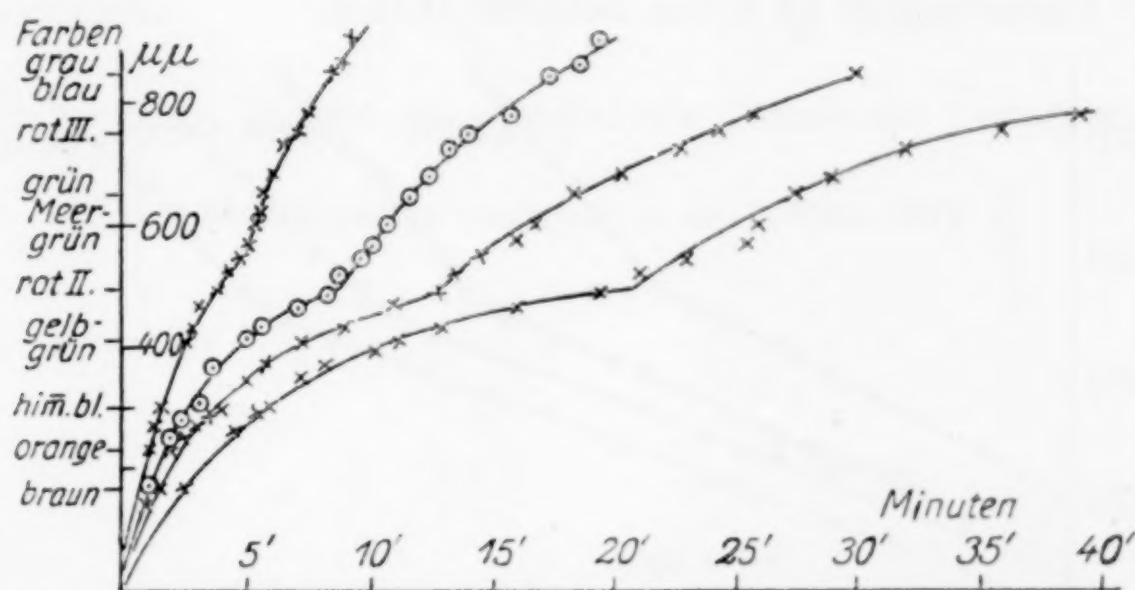


Fig. 2.

V. Ordnung. Die Anlauffarben sind leuchtend und leicht voneinander zu unterscheiden.

Ein Palladiumblech befand sich als Anode in 1,6 n-Schwefelsäure zwischen zwei Platinkathoden derselben Größe. An den Rändern des Bleches war die Dicke der oxydischen Schicht bis zu 400 $\mu\mu$ äquivalenter Luftschichtdicken größer als in der Mitte des Bleches. Die Änderung der Farben wurde in der Mitte beobachtet. Fig. 2 gibt die den Farben äquivalenten Luftschichtdicken in $\mu\mu$ in Abhängigkeit von der Zeit für konstante Stromstärken an. Zu Beginn des Anlaufes nahm der Widerstand etwas stärker zu als später. Schon vor dem Auftreten der ersten Farben hatten sich Sauerstoffbläschen

auf dem Palladium gebildet. In Tabelle 2 sind die Dicken der Anlaufschicht in äquivalenten Luftschichtdicken nach der Anlaufzeit von zwei Minuten angegeben und durch die Stromstärken in Milliampere dividiert. Dieser Quotient nimmt mit wachsender Stromstärke ab. Es wird also nicht aller Sauerstoff, der herangeführt wird, zur Ver-

Tabelle 2.

Mill.-Amp.	$\mu\mu$ pro 2 Min.	$\mu\mu/\text{M. A}$
30	140	4,65
45	200	4,35
80	255	3,2
130	365	2,8

dickung der Schicht verbraucht. Der anodische Anlauf des Palladiums erfolgt, wie Fig. 3 zeigt, nach dem Exponentialgesetz, aber auf zwei logarithmischen Geraden, die sich bei Schichtdicken 500 bis 560 $\mu\mu$ schneiden. Mit größerer Stromstärke verschiebt sich dieser Schnittpunkt zu etwas höheren Dicken.

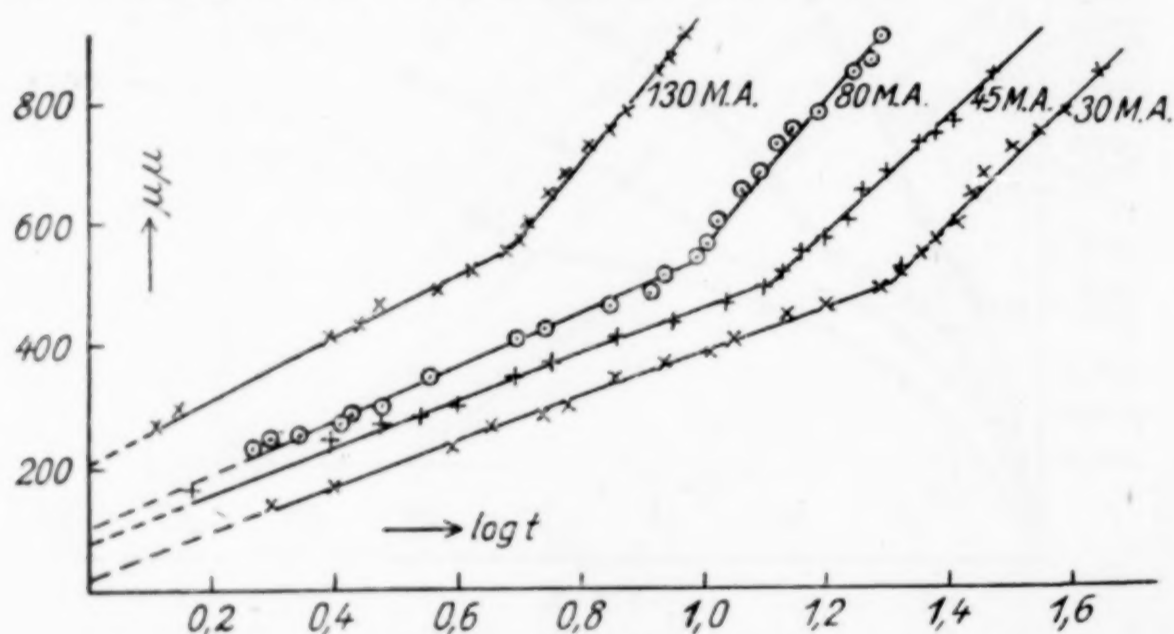


Fig. 3.

In Tabelle 3 sind die Konstanten der ersten logarithmischen Geraden mit a_1 und b_1 , die der zweiten mit a_2 und b_2 bezeichnet. Die Konstante a gibt die Zeit in Minuten an, bei der die Anlaufschicht Null ist, und b den Schwächungskoeffizienten. Beide nehmen mit wachsender Stromstärke ab.

Tabelle 3.

Mill. Amp.	a_1	a_2	b_1	b_2
30	0,85	6,0	0,00254	0,00099
45	0,56	3,8	0,00270	0,00105
80	0,56	3,1	0,00246	0,00085
130	0,31	1,75	0,00216	0,00079

Beim Anlauf in Luft kann sich nur das Oxyd PdO gebildet haben, denn nach LOTHAR WÖHLER sind über 200° in der Luft die anderen Oxyde, PdO_2 und Pd_2O_3 , schon längst nicht mehr beständig.

Die elektrolytisch erzeugte Anlaufschicht besteht wahrscheinlich aus einem Oxydhydrat, welches beim Schnittpunkt der beiden logarithmischen Geraden, nachdem eine Dicke von $500\ \mu\mu$ äquivalenter Luftschichtdicke erreicht ist, entweder seine Zusammensetzung ändert oder in eine polymorphe Modifikation übergeht.

Eine Schicht von $352\ \mu\mu$ äquivalenter Luftschichtdicke, die sich bei erhöhter Temperatur an der Luft gebildet hat, verschwand in Wasserstoffgas bei 20° innerhalb 20 Minuten. Dasselbe gilt für die elektrolytisch erzeugte Anlaufschicht von derselben Dicke. In beiden Fällen war feinverteiltes Palladium auf der Oberfläche des Bleches nicht zu erkennen. Bei etwa doppelter Dicke verschwand die elektrolytisch erzeugte Anlaufschicht in Wasserstoffgas bei 20° erst nach 50 Minuten und hinterließ einen deutlich sichtbaren Anflug von Palladiummohr.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 3. März 1928.

**Zu der Bemerkung von
G. A. Barbieri und F. Calzolari über Kobaltfluoridhydrat.¹⁾**

Von ERWIN BIRK.

Die in der Überschrift genannten Verfasser führen Beschwerde darüber, ich hätte ihren Beitrag zur Erforschung des Kobaltfluorids nicht korrekt wiedergegeben, und ihnen eine Ungenauigkeit insofern vorgeworfen, als sie den Wassergehalt des Präparates übersehen hätten. Mein diesbezüglicher Satz lautete: „Um so verlockender erschien die Untersuchung des Kobaltfluorids, das nach den Untersuchungen von BARBIERI und CALZOLARI in der Literatur unter der Formel CoF_3 geführt wird.“²⁾

Dieser Satz enthält keinen Vorwurf; die Tatsache läßt sich nicht bestreiten³⁾ und man kann sich über sie nicht wundern, weil BARBIERI und CALZOLARI, wie sie selbst nochmals betonen, das Fluorid in ihrer Abhandlung durch die Formel CoF_3 und nicht durch eine Formel mit einem Wassergehalte bezeichnet haben. Es lag ihnen zunächst nur an der Feststellung des Verhältnisses von $\text{Co}:\text{F}$ in der neugefundenen Verbindung, die sie aus Besorgnis vor einer ev. Zersetzung in feuchtem Zustande untersuchten. Ihrer Analyse haben weder sie, noch andere entnommen, daß ein Hydrat vorliegt.

¹⁾ *Z. anorg. u. allg. Chem.* **170** (1928), 109.

²⁾ Im Original steht dieser Satzteil nicht in Sperrdruck.

³⁾ Vgl. GMELIN-KRAUT, *Handbuch V*, S. 246; F. FICHTER und H. WOLFMANN, *Helv. Chim. Acta* **9** (1926), 1096.

Hannover, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie.

Register für die Bände 169—171.

(Bearbeitet von I. Koppel-Berlin.)

Autorenregister.

- Balarew, D., 1928, 169, 257. Neuartige Mischkristalle VIII.
- Balz, Günther, 1928, 170, 327. Volumen des Ammoniaks in kristallisierten Ammoniumsalzen (m. W. Biltz).
- 1928, 170, 342. Messung des umschichtigen Wechsels der chemischen Verwandtschaft bei kristallisierten Dicarbonsäuren (m. W. Biltz).
- Barbieri, G. A., 1928, 170, 109. Kobaltfluoridhydrat (m. F. Calzolari).
- Benedicks, C., 1928, 171, 231. Löslichkeit des Sauerstoffs in Eisen bzw. in Eisenoxydul (Oxoferrit, Wüstit) (m. H. Löfquist).
- Benrath, Alfred, 1928, 170, 257. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ I. (m. H. Pitzler, N. Ilieff, W. Beu, A. Schloemer, J. Clermont, S. Kojitsch, H. Benrath).
- Benrath, H., 1928, 170, 257. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. I. (m. A. Benrath).
- Berl, E., 1928, 171, 102. Zur Kenntnis der aktiven Kieselsäure (Silicagel) (m. H. Burkhardt).
- Beu, W., 1928, 170, 257. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. I (m. A. Benrath).
- Bhattacharya, A. K., 1928, 169, 381. Messung der Kinetik, der Quantenwirkung und des Einflusses der Strahlungsintensität bei den Reaktionen zwischen Chromsäure und einigen organischen Säuren (m. N. R. Dhar).
- Biltz, Wilhelm, 1928, 170, 161. Raumchemie und Magnetochemie fester Cyanide (m. W. Eschweiler u. A. Bodensiek).
- 1928, 170, 327. Volumen des Ammoniaks in kristallisierten Ammoniumsalzen (m. G. Balz).
- 1928, 170, 342. Messung des umschichtigen Wechsels der chemischen Verwandtschaft bei kristallisierten Dicarbonsäuren (m. G. Balz).
- Birk, Erwin, 1928, 171, 372. Zu der Bemerkung von G. A. Barbieri und F. Calzolari über Kobaltfluoridhydrat.
- Bochow, K., 1928, 169, 33. Einwirkung von Säuren auf Metalle unter erhöhtem Druck (m. G. Tammann).
- 1928, 169, 42. Vergleich der Oxydschichtdicke, bestimmt durch Anlauffarben und durch Wägung (m. G. Tammann).
- Bodensiek, A., 1928, 170, 161. Raumchemie und Magnetochemie fester Cyanide (m. W. Biltz u. W. Eschweiler).
- Bonnell, D. G. R., 1928, 169, 345. Die Gele der Tonerde.
- Budnikoff, Peter P., 1928, 170, 111. Löslichkeit des „natürlichen Halbhydrats“ oder des natürlichen Anhydrits?
- 1928, 170, 225. Reduktion des Natriumsulfats mit Kohle (m. A. N. Sysojeff).
- Burkhardt, H., 1928, 171, 102. Zur Kenntnis der aktiven Kieselsäure (Silicagel) (m. E. Berl).
- Cahn, L., 1928, 171, 82. Die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen zwei flüssigen Phasen (m. W. Fraenkel u. E. Wengel).
- Calzolari, F., 1928, 170, 109. Kobaltfluoridhydrat (m. G. A. Barbieri).

- Chattopadhyay, Akshay Kumar**, 1928, 169, 99. Einwirkung von Hexamethylen-tetramin auf Salzlösungen von Elementen der dritten Gruppe und ein neues Verfahren zur quantitativen Trennung des Eisens von Mangan, Zink, Nickel und Kobalt (m. P. Rây).
- Clermont, J.**, 1928, 170, 257. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. I. (m. A. Benrath).
- Dhar, N. R.**, 1928, 169, 381. Messung der Kinetik, der Quantenwirkung und des Einflusses der Strahlungsintensität bei den Reaktionen zwischen Chromsäure und einigen organischen Säuren (m. A. K. Bhattacharya).
- Dingmann, Th.**, 1928, 171, 239. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen VI. (m. R. Schenck).
- Dönnges, E.**, 1928, 171, 146. Vergütbare Mangankupferlegierungen (m. Fr. Heusler).
- Ebert, Fritz**, 1928, 170, 49. Röntgenographisches Verfahren zur Ermittlung adsorbierter Stoffe an Kohlen (m. O. Ruff u. F. Luft).
- Eitel, Wilhelm**, 1928, 171, 168. Die Lösung von Metallen in Salzschnmelzen (m. B. Lange).
- Emert, O.**, 1928, 170, 193. Die thermische Zersetzung von komplexen Eisen-cyaniden mit Rücksicht auf die katalytische Ammoniaksynthese (m. A. Mit-tasch u. E. Kuss).
- Eschweiler, W.**, 1928, 170, 161. Raumchemie und Magnetochemie fester Cyanide (m. W. Biltz u. A. Bodensiek).
- Fernandes, Lorenzo**, 1928, 169, 267. Spaltung eines Absorptionsstreifens, der als dem Praseodym und Neodym gemeinsam angesehen wurde.
- 1928, 169, 319. Florentium II. (m. L. Rolla).
- Fester, G.**, 1928, 171, 163. Versuch zur elektro-katalytischen Reduktion des Kohlenoxyds (m. M. Schivazappa).
- Fraenkel, W.**, 1928, 171, 82. Die Geschwindigkeit der Reaktionen zwischen zwei flüssigen Phasen (m. E. Wengel u. L. Cahn).
- 1928, 171, 355. Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelz-fluß, Nr. 11. Zinn, Cadmium, Zinnchlorür, Cadmiumchlorid (m. R. Lorenz u. P. Wolff).
- Fresno, Carlos del**, 1928, 170, 222. Energetische Verhältnisse bei der Bildung der Verbindung $\text{HCl} \cdot \text{HBr}$.
- Fricke, R.**, 1928, 170, 25. Das komplexchemische Verhalten des Berylliums VI. (m. F. Röbbke).
- 1928, 170, 35. Kristallstruktur von $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m. L. Havestadt).
- 1928, 171, 344. Kristallstruktur des Quecksilbercyanids (m. L. Havestadt).
- Fritzmann, E.**, 1928, 169, 356. Zur Kenntnis des Osmiums; Die quantitative Bestimmung des Osmiums.
- Frowein, Fr.**, 1928, 169, 336. Das System $\text{K}_2\text{--Ca--Na}_2\text{--}(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$.
- Galecki, A.**, 1928, 170, 45. Schutzkolloidfreie Silberkeimsole.
- Garre, Bernward**, 1928, 169, 301. Nichterhärten von mageren Betonmischungen.
- 1928, 169, 305. Einwirkung von Bleioxyd auf das Erhärten von Portland-zement.
- Geiss, W.**, 1928, 171, 317. Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die spezifische Wärme (m. J. A. M. van Liempt).
- Gustafsson, E.**, 1928, 170, 80. Bestimmung von Reaktionstemperaturen mit Erhitzungskurven in Pulvergemischen (m. J. A. Hedvall).
- Gutbier, A.**, 1928, 169, 264. Kolloidsynthesen mit Hilfe von Titan-(3)-chlorid (m. H. Weithase).
- Hägglund, Erik**, 1928, 169, 96. Die Sulfitaddition an ungesättigte Verbindungen II. (m. A. Ringbom).
- Hansen, M.**, 1928, 170, 18. Zinnbronzen.
- Havestadt, L.**, 1928, 170, 35. Kristallstruktur von $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (m. R. Fricke).
- 1928, 171, 344. Kristallstruktur des Quecksilbercyanids (m. R. Fricke).
- 1928, 171, 351. Die Struktur des $\text{Be}(\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- Hedvall, J. Arvid**, 1928, 170, 71. Zusammenhang zwischen Reaktionsvermögen und elektrischer Leitfähigkeit im festen Zustande.
- 1928, 170, 80. Bestimmung von Reaktionstemperaturen mit Erhitzungs-kurven in Pulvergemischen (m. E. Gustafsson).

- Herz, W., 1928, 169, 161. Innere Reibung von Lösungen und Gemischen (m. G. Scheliga).
- 1928, 169, 173. Verdampfungswärme und Molekelzahl.
- 1928, 170, 233. Zur Kenntnis des flüssigen Zustandes.
- 1928, 170, 237. Schmelzwärme und Schwingungszahl.
- 1928, 170, 246. Eine Folgerung aus zwei Diffusionsgleichungen.
- 1928, 171, 14. Freiraumzahlen II.
- Hettich, Alfred, 1928, 170, 107. Formulierung der Lothar Wöhlerschen Auffassung der Subverbindungen.
- Heumann, J., 1928, 169, 140. Die Herstellung schutzkolloidfreier gleichteiliger Silberhydrosole II. (m. J. Voigt).
- Heusler, Fr., 1928, 171, 146. Vergütbare Mangankupferlegierungen (m. E. Dönnges).
- Heusler, Otto, 1928, 171, 126. Zur Kenntnis der Heuslerschen Legierungen: Das Mangan-Aluminium-Kupfer.
- Hevesy, Georg v., 1928, 171, 1. Trennung der Isotope des Kaliums (m. M. Lögstrup).
- Heymann, Erich, 1928, 171, 18. Langsame Hydrolyse von Eisenchlorid.
- Hirsch, A., 1928, 170, 1. Di- und tetrasubstituierte Siloxene (m. H. Kautsky).
- Hönigschmid, O., 1928, 170, 145. Revision des Atomgewichts des Urans. Analyse des Uranochlorids (m. W. E. Schilz).
- Hüttig, Gustav F., 1928, 171, 323. Das System Aluminiumoxyd-Wasser (m. E. v. Wittgenstein).
- Jacoby, Dorothee, 1928, 170, 85. Reduktion von Goldchlorid in Gegenwart von lyophilen Kolloiden (m. J. Traube).
- Jaeger, F. M., 1928, 170, 347. Komplexsalze des Kobalts mit neunwertigen Ionen (m. P. Koets).
- 1928, 170, 370. Racemische und optisch-aktive α -Phenanthrolin-diäthylendiamin-kobaltisalze.
- Jahn, Karl, 1928, 169, 321. Die Fällbarkeit der Erdsäuren durch Natriumverbindungen und die quantitative Trennung des Wolframs von Tantal und Niob (m. W. R. Schoeller).
- Jellinek, Karl, 1928, 171, 261. Das heterogene Gleichgewicht zwischen Metallchloriden und Schwefelwasserstoff, bzw. Metallsulfiden und Chlorwasserstoff bei höheren Temperaturen (m. G. v. Podjaski).
- 1928, 171, 271. Das heterogene Gleichgewicht: $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2\text{HBr}$ bei höheren Temperaturen (m. L. Zucker).
- Ilieff, N., 1928, 170, 257. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. I. (m. A. Benrath).
- Jofa, S., 1928, 169, 309. Direkte oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat neben großen Mengen von Chlorat und Chlorid (m. E. Spitalsky).
- Jong, W. F. de, 1928, 170, 241. Die Verbindungen FeSe_2 , CoSe_2 und NiSe_2 (m. H. W. V. Willems).
- Ito, T., 1928, 170, 99. Chemische Reaktionen bei Gegenwart lyophiler Kolloide.
- Jurjew, W. J., 1928, 171, 281. Absorption des Ammoniaks, der Kohlensäure, der Benzol- und Acetondämpfe durch Gele des TiO_2 und SnO_2 (m. N. J. Nikitin).
- Iwanoff, A. A., 1928, 169, 399. Elektrolytische Entzinnung von Kupferabfällen (m. W. W. Stender).
- Kasarnowsky, J., 1928, 170, 301. Salzartige Hydride III. (m. M. Proskurnin).
- 1928, 170, 311. Salzartige Hydride IV.
- Kautsky, H., 1928, 170, 1. Di- und tetrasubstituierte Siloxene (m. A. Hirsch).
- Koets, P., 1928, 170, 347. Komplexsalze des Kobalts mit neunwertigen Ionen (m. F. M. Jaeger).
- Kojitsch, S., 1928, 170, 257. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$ (m. A. Benrath).
- Kordes, E., 1928, 169, 246. Eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen IV. Unabhängigkeit der eutektischen Gleichungen vom Druck.
- Korinth, E., 1928, 171, 312. Diffusionsringe und Kristallisationshöfe (m. G. Linck).
- Krause, Alfons, 1928, 169, 273. Ferriacetate.

- Kröger, C.**, 1928, 169, 1. Verpuffungstemperatur und Schlagempfindlichkeit von flüssigen und festen Explosivstoffen (m. G. Tammann).
 — 1928, 171, 364. Das angebliche Leuchten von Flüssigkeiten bei ihrer adiabatischen Kompression (m. G. Tammann).
- Kurnakow, N. S.**, 1928, 169, 57. Chemische Konstitution der natürlichen Eisen-oxydhydrate (m. E. J. Rode).
 — 1928, 169, 113. Verbindung und Raum.
- Kuss, E.**, 1928, 170, 193. Die thermische Zersetzung von komplexen Eisencyaniden mit Rücksicht auf die katalytische Ammoniaksynthese (m. A. Mittasch u. O. Emert).
- Laar, J. J. van**, 1928, 171, 42. Dampfspannungen von einheitlichen Stoffen und von binären Gemischen. Dampfdrucke von Quecksilber und Graphit.
- Landé, A.**, 1928, 171, 143. Entropie verdünnter Lösungen.
- Lang, Rudolf**, 1928, 170, 387. Reaktion zwischen Chromsäure und Manganosalz.
 — 1928, 170, 389. Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Manganosalz durch arsenige Säure (m. J. Zveřina).
- Lange, Bruno**, 1928, 171, 168. Die Lösung von Metallen in Salzschnmelzen (m. W. Eitel).
- Liempt, J. A. M. van**, 1928, 171, 317. Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die spezifische Wärme (m. W. Geiss).
- Link, G.**, 1928, 171, 312. Diffusionsringe und Kristallisationshöfe (m. E. Korinth).
- Lodocnikow, Wartau N.**, 1928, 169, 177. Einfachste Methode der Darstellung polynärer Systeme auf der Ebene.
- Löfquist, H.**, 1928, 171, 231. Löslichkeit des Sauerstoffs in Eisen bzw. in Eisen-oxydul (Oxoferrit, Wüstit) (m. C. Benedicks).
- Lögstrup, Marie**, 1928, 171, 1. Trennung der Isotope des Kaliums (m. G. v. Hevesy).
- Lorenz, Richard**, 1928, 170, 247. Zinn, Blei, Zinnbromür, Bleibromid (m. G. Schulz).
 — 1928, 170, 320. Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 8. Zinn, Blei, Zinnchlorür, Bleichlorid (m. G. Schulz).
 — 1928, 170, 324. Gleichgewicht zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 9. Zink, Cadmium, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid.
 — 1928, 171, 258. Versuche zur Darstellung von schmelzflüssigen Gleichgewichten mit Aluminium als einer Komponente (m. G. Schulz).
 — 1928, 171, 355. Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 11. Zinn, Cadmium, Zinnchlorür, Cadmiumchlorid (m. W. Fraenkel u. P. Wolff).
- Lotze, Franz**, 1928, 170, 213. Das Atomgewicht des Actiniumbleis, des Endprodukts der Actiniumzerfallsreihe.
- Luft, Fritz**, 1928, 170, 49. Röntgenographisches Verfahren zur Ermittlung adsorbierter Stoffe an Kohlen (m. O. Ruff u. F. Ebert).
- Lunde, Gulbrand**, 1928, 169, 405. Das schwarze Nickeloxyd.
- Magnus, A.**, 1928, 171, 73. Beitrag zur Theorie des Schmelzvorganges und der spez. Wärme flüssiger Metalle.
- Mannheimer, M.**, 1928, 171, 61. Molekulare Struktur und Zerstreuung von Röntgenstrahlen (m. G. W. Stewart).
- Mickwitz, A.**, 1928, 171, 285. Selenzellen als Colorimeter.
- Mittasch, A.**, 1928, 170, 193. Die thermische Zersetzung von komplexen Eisencyaniden mit Rücksicht auf die katalytische Ammoniaksynthese (m. E. Kuss u. O. Emert).
- Mückenberger, Curt**, 1928, 169, 81. Gewinnung von Ammoniumphosphaten aus sekundären und tertiären Calciumphosphaten.
- Müller, A.**, 1928, 169, 272. Die Mischungslücke in flüssigen Eisen-Kupferlegierungen.
- Müller, Erich**, 1928, 169, 394. Potentiometrische Bestimmung des Goldes (m. F. Weisbrod).
- Nikitin, N. J.**, 1928, 171, 281. Absorption des Ammoniaks, der Kohlensäure, der Benzol- und Acetondämpfe durch Gele des TiO_2 und SnO_2 (m. W. J. Jurgew).
- Oppenheimer, Franz**, 1928, 171, 98. Veränderung der Capillaritätskonstante des Quecksilbers durch Zusatz kleiner Mengen Alkali- und Erdalkalimetall.

- Orlowsky, S., 1928, 170, 184. Einwirkung von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ -ionen auf Mn^{++} -ionen.
- Pitzler, H., 1928, 170, 257. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. I. (m. H. Benrath).
- Podjaski, Georg von, 1928, 171, 261. Das heterogene Gleichgewicht zwischen Metallchloriden und Schwefelwasserstoff, bzw. Metallsulfiden und Chlorwasserstoff bei höheren Temperaturen (m. K. Jellinek).
- Proskurnin, M., 1928, 170, 301. Salzartige Hydride III. (m. J. Kasarnowsky).
- Rây, Priyadarajan, 1928, 169, 99. Einwirkung von Hexamethylentetramin auf Salzlösungen von Elementen der dritten Gruppe und ein neues Verfahren zur quantitativen Trennung des Eisens von Mangan, Zink, Nickel und Kobalt (m. A. K. Chattopadhyaya).
- Reinhold, Hermann, 1928, 171, 181. Feste Ketten, insbesondere Thermoketten fester Elektrolyte.
- Rienäcker, W., 1928, 170, 288. Die Giftwirkungen einiger Metalle und Metalllegierungen auf Bakterien (m. G. Tammann).
- Ringbom, Anders, 1928, 169, 96. Die Sulfitaddition an ungesättigte Verbindungen II. (m. E. Häggglund).
- Rode, E. J., 1928, 169, 57. Chemische Konstitution der natürlichen Eisenoxydhydrate (m. N. S. Kurnakow).
- Röbke, F., 1928, 170, 25. Das komplexchemische Verhalten des Berylliums VI. (m. R. Fricke).
- Rolla, Luigi, 1928, 169, 319. Florentium II. (m. L. Fernandes).
- Ruer, Rudolf, 1928, 169, 251. Das Atomgewicht des Kupfers.
- Ruff, Otto, 1928, 170, 42. Schmelztemperatur des Kalomels (HgCl) (m. R. Schneider). — 1928, 170, 49. Röntgenographisches Verfahren zur Ermittlung adsorbierter Stoffe an Kohlen (m. F. Ebert u. F. Luft).
- Scheliga, G., 1928, 169, 161. Innere Reibung von Lösungen und Gemischen (m. W. Herz).
- Schenck, Rudolf, 1928, 171, 239. Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen VI. (m. Th. Dingmann).
- Schilz, W. E., 1928, 170, 145. Revision des Atomgewichts des Urans. Analyse des Uranochlorids (m. O. Hönigschmid).
- Schivazappa, M., 1928, 171, 163. Versuch zur elektro-katalytischen Reduktion des Kohlenoxyds (m. G. Fester).
- Schliephake, Otto, 1928, 170, 129. Beiträge zur Kenntnis der seltenen Erden (m. E. Wilke-Dörfurt).
- Schloemer, A., 1928, 170, 257. Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. I. (m. A. Benrath).
- Schneider, J., 1928, 171, 367. Das Anlaufen des Palladiums beim Erhitzen in Luft und bei anodischer Polarisation (m. G. Tammann).
- Schneider, Reinhard, 1928, 170, 42. Schmelztemperatur des Kalomels (HgCl) (m. O. Ruff).
- Schoeller, Walter Raymond, 1928, 169, 321. Die Fällbarkeit der Erdsäuren durch Natriumverbindungen und die quantitative Trennung des Wolframs von Tantal und Niob (m. K. Jahn).
- Schroeter, Kurt, 1928, 169, 151. Die Umwandlung des Austenits in Martensit durch flüssige Luft.
- Schulz, Georg, 1928, 170, 247. Zinn, Blei, Zinnbromür, Bleibromid (m. R. Lorenz). — 1928, 170, 320. Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 8. Zinn, Blei, Zinnchlorür, Bleichlorid (m. R. Lorenz). — 1928, 170, 324. Gleichgew. zw. Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 9. Zink, Cadmium, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid (m. R. Lorenz). — 1928, 171, 258. Versuche zur Darstellung von schmelzflüssigen Gleichgewichten mit Aluminium als einer Komponente (m. R. Lorenz).
- Sen, K. C., 1928, 171, 275. Wichtige Faktoren bei der Untersuchung der Adsorption aus Lösungen.
- Sieverts, A., 1928, 170, 191. Bemerkung über das Fluorid des zweiwertigen Urans.
- Sokolowa, E., 1928, 170, 128. Apparat zur Demonstration der Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs.
- Someya, Kin'ichi, 1928, 169, 293. Neue Methoden zur Bestimmung von Vanadium, Chrom und einigen Nitrokörpern.

- Spitalsky, Eugen**, 1928, 169, 309. Direkte oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat neben großen Mengen von Chlorat und Chlorid (m. S. Jofa).
- Stender, W. W.**, 1928, 169, 399. Elektrolytische Entzinnung von Kupferabfällen (m. A. A. Iwanoff).
- Stewart, G. W.**, 1928, 171, 61. Molekulare Struktur und Zerstreuung v. Röntgenstrahlen (m. M. Mannheimer).
- Straumanis, M.**, 1928, 169, 365. Änderung der Struktur und des elektrischen Widerstandes bei der Kaltbearbeitung von Metallen (m. G. Tammann).
- Sworykin, A.**, 1928, 170, 62. Dynamik der Reduktion der Oxyde durch Kohle. — 1928, 170, 112. Zur Bemerkung des Herrn P. P. Budnikoff (170, 111).
- Sysojeff, A. N.**, 1928, 170, 225. Reduktion des Natriumsulfats mit Kohle (m. P. P. Budnikoff).
- Tammann, G.**, 1928, 169, 1. Verpuffungstemperatur und Schlagempfindlichkeit von flüssigen und festen Explosivstoffen (m. C. Kröger). — 1928, 169, 33. Einwirkung von Säuren auf Metalle unter erhöhtem Druck (m. K. Bochow). — 1928, 169, 42. Vergleich der Oxydschichtdicke, bestimmt durch Anlauf-farben und durch Wägung (m. K. Bochow). — 1928, 169, 151. Passivitätsgrenze in Mischkristallreihen. — 1928, 169, 365. Änderungen der Struktur und des elektrischen Widerstandes bei der Kaltbearbeitung von Metallen (m. M. Straumanis). — 1928, 170, 62. Dynamik der Reduktion der Oxyde durch Kohle (m. A. Sworykin). — 1928, 170, 288. Die Giftwirkungen einiger Metalle und Metallegierungen auf Bakterien (m. W. Rienäcker). — 1928, 171, 364. Das angebliche Leuchten von Flüssigkeiten bei ihrer adiabatischen Kompression (m. C. Kröger). — 1928, 171, 367. Das Anlaufen des Palladiums beim Erhitzen in Luft und bei anodischer Polarisation (m. J. Schneider).
- Tananaeff, Iw.**, 1928, 170, 113. Nachweis von Cr, Mn, Hg, Ag und Cu nach dem Tüpfelverfahren (m. N. A. Tananaeff).
- Tananaeff, N. A.**, 1928, 170, 113. Nachweis von Cr, Mn, Hg, Ag und Cu nach dem Tüpfelverfahren (m. Iw. Tananaeff).
- Tarassenkow, D. N.**, 1928, 169, 407. Die Verwitterung des Natriumsulfits.
- Tokody, L.**, 1928, 169, 51. Das binäre System Mn_2SiO_4 – Ca_2SiO_4 .
- Traube, J.**, 1928, 170, 85. Reduktion von Goldchlorid in Gegenwart von lyophilen Kolloiden (m. D. Jacoby).
- Voigt, J.**, 1928, 169, 140. Die Herstellung schutzkolloidfreier gleichteiliger Silberhydrosole II. (m. J. Heumann).
- Weisbrod, Fritz**, 1928, 169, 394. Potentiometrische Bestimmung des Goldes (m. E. Müller).
- Weithase, H.**, 1928, 169, 264. Kolloidsynthesen mit Hilfe von Titan(3)-chlorid (m. A. Gutbier).
- Wengel, E.**, 1928, 171, 82. Die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen zwei flüssigen Phasen (m. W. Fraenkel u. L. Cahn).
- Wilke-Dörfurt, Ernst**, 1928, 170, 129. Beiträge zur Kenntnis der seltenen Erden (m. O. Schliephake).
- Willems, H. W. V.**, 1928, 170, 241. Die Verbindungen FeSe_2 , CoSe_2 und NiSe_2 (m. W. F. de Jong).
- Wittgenstein, Eberhard von**, 1928, 171, 323. Das System Aluminiumoxyd–Wasser (m. G. F. Hüttig).
- Wolff, Paul**, 1928, 171, 355. Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß Nr. 11. Zinn, Cadmium, Zinnchlorür, Cadmiumchlorid (m. R. Lorenz u. W. Fraenkel).
- Zucker, Leon**, 1928, 171, 271. Das heterogene Gleichgewicht: $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2 \text{HBr}$ bei höheren Temperaturen (m. K. Jellinek).
- Zweřina, Josef**, 1928, 170, 389. Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Manganosalz durch arsenige Säure (m. R. Lang).

Register der Laboratorien.

- Aachen**, Techn. Hochschule Anorg. Lab., 1928, 170, 257. A. Benrath u. a.: Das reziproke Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2\text{--H}_2\text{O}$. I.
- Aachen**, Techn. Hochschule, Inst. f. theoret. Hüttenkunde u. physik. Chem., 1928, 169, 251. R. Ruer: Atomgewicht des Kupfers.
- Abo**, Akademie, Chem. Inst., 1928, 169, 96. E. Hägglund, A. Ringbom: Die Sulfitaddition an ungesättigte Verbindungen II.
- Allahabad (Indien)**, Allahabad University, Chemical Laboratory, 1928, 169, 381. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar: Kinetik, Quantenwirkung u. Einfluß der Strahlungsintensität bei den Reaktionen zwischen Chromsäure und einigen organischen Säuren.
- — — 1928, 171, 275. K. C. Sen: Wichtige Faktoren bei der Untersuchung der Adsorption aus Lösungen.
- Berlin-Charlottenburg**, Techn. Hochschule, Kolloidchem. Lab., 1928, 170, 85. J. Traube, D. Jacoby: Reduktion von Goldchlorid in Gegenwart von lyophilen Kolloiden.
- — — 1928, 170, 99. T. Ito: Chemische Reaktionen bei Gegenwart lyophiler Kolloide.
- Berlin-Dahlem**, Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung, 1928, 170, 18. M. Hansen: Zinnbronzen.
- Berlin-Dahlem**, Kaiser Wilhelm-Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, 1928, 170, 1. H. Kautsky, A. Hirsch: Di- und tetrasubstituierte Siloxene.
- Berlin-Dahlem**, Kaiser Wilhelm-Inst. f. Silicatiforschung, 1928, 169, 246. E. Kordes: Eutektische Gefrierpunktserniedrigung in binären Gemischen IV.
- — — 1928, 171, 163. W. Eitel, B. Lange: Die Lösung von Metallen in Salzschnmelzen.
- Bologna**, Laboratorium für landwirtschaftliche Chemie, 1928, 170, 109. G. A. Barbieri, F. Calzolari: Kobaltfluoridhydrat.
- Breslau**, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Institut, 1928, 170, 42. O. Ruff, R. Schneider: Schmelztemperatur des Kalomels.
- — — 1920, 170, 49. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft: Röntgenographisches Verfahren zur Ermittlung adsorbierter Stoffe an Kohlen.
- Breslau**, Universität, Chemisches Institut, Physikalisch-chemische Abteilung, 1928, 169, 161. W. Herz, G. Scheliga: Innere Reibung von Lösungen und Gemischen.
- — — 1928, 169, 173. W. Herz: Verdampfungswärme und Molekelzahl.
- — — 1928, 170, 233. W. Herz: Zur Kenntnis des flüssigen Zustandes.
- — — 1928, 170, 237. W. Herz: Schmelzwärme und Schwingungszahl.
- — — 1928, 170, 246. W. Herz: Eine Folgerung aus zwei Diffusionsgleichungen.
- — — 1928, 171, 14. W. Herz: Freiraumzahlen II.
- Brünn**, Deutsche Technische Hochschule, Laboratorium für anorganische, physikalische und analytische Chemie, 1928, 170, 387. R. Lang: Reaktion zwischen Chromsäure und Manganosalz.
- — — 1928, 170, 389. R. Lang, J. Zverina: Induktion der Reaktion zwischen Chromsäure und Manganosalz durch arsenige Säure.
- Calcutta**, University College of Science, 1928, 169, 99. P. Rây, A. K. Chattopadhyaya: Verfahren zur quantitativen Trennung des Eisens von Mn, Zn, Ni und Co mit Hexamethylentetramin.

- Charkow**, Technologisches Institut, Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie. 1928, 170, 111. P. P. Budnikoff: Löslichkeit des „natürlichen Halbhydrats“ oder des natürlichen Anhydrits?
- — — 1928, 170, 225. P. P. Budnikoff, A. N. Sysojeff: Reduktion des Natriumsulfats mit Kohle.
- Charkow**, Technologisches Institut, Lektionslaboratorium. 1928, 170, 128. E. Sokolowa: Apparat zur Demonstration der Wärmeleitfähigkeit des Wasserstoffs.
- Danzig**, Technische Hochschule, Anorganisch-chemisches Institut, Analytische Abteilung, 1928, 171, 261. K. Jellineck, G. v. Podjaski: Das heterogene Gleichgewicht zwischen Metallchloriden und Schwefelwasserstoff bzw. Metallsulfiden und Chlorwasserstoff bei höheren Temperaturen.
- — — 1928, 171, 271. K. Jellinek, L. Zucker: Das heterogene Gleichgewicht: $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2\text{HBr}$ bei höheren Temperaturen.
- Danzig**, Technische Hochschule, Festigkeitslaboratorium, 1928, 169, 301. B. Garre: Nichterhärten von mageren Betonmischungen.
- — — 1928, 169, 305. B. Garre: Einwirkung von Bleioxyd auf das Erhärten von Portlandzement.
- Darmstadt**, Technische Hochschule, Chemisch-Technisches und elektrochemisches Institut, 1928, 171, 102. E. Berl, H. Burkhardt: Zur Kenntnis der aktiven Kieselsäure (Silicagel).
- Delft**, Technische Hochschule, Mineralogisches Laboratorium, 1928, 170, 241. W. F. de Jong, H. W. V. Willems: Die Verbindungen FeSe_2 , CoSe_2 und NiSe_2 .
- Dillenburg (Hessen-Nassau)**, Isabellenhütte G. m. b. H., Chemisches Laboratorium, 1928, 171, 146. Fr. Heusler, E. Dönnges: Vergütbare Mangan-Kupferlegierungen.
- Dorpat-Tartu**, Universität, Chemisches Institut, 1928, 171, 285. A. Mickwitz: Selenzellen als Colorimeter.
- Dresden**, Technische Hochschule, Institut für Elektrochemie, 1928, 169, 394. E. Müller, F. Weisbrod: Potentiometrische Bestimmung des Goldes.
- Düsseldorf**, Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, 1928, 169, 272. A. Müller: Die Mischungslücke in flüssigen Eisen-Kupferlegierungen.
- Eindhoven (Holland)**, Philips Glühlampenfabriken, Physikalisch-chemische Laboratorien, 1928, 171, 317. W. Geiss, J. A. M. van Liempt: Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die spezifische Wärme.
- Florenz**, R. Università, Istituto di chimica generale, 1928, 169, 267. L. Fernandes: Spaltung eines Absorptionsstreifens, der als dem Praseodym und Neodym gemeinsam angesehen wurde.
- — — 1928, 169, 319. L. Rolla, L. Fernandes: Florentium II.
- Frankfurt (Main)**, Institut für Kolloidforschung, 1928, 171, 18. E. Heymann: Langsame Hydrolyse von Eisenchlorid.
- Frankfurt (Main)**, Universität, Institut für physikalische Chemie, 1928, 170, 247. R. Lorenz, G. Schulz: Zinn, Blei, Zinnbromür, Bleibromid.
- — — 1928, 170, 320. R. Lorenz, G. Schulz: Zinn, Blei, Zinnchlorür, Bleichlorid.
- — — 1928, 170, 324. R. Lorenz, G. Schulz: Zink, Cadmium, Zinkchlorid, Cadmiumchlorid.
- — — 1928, 171, 73. A. Magnus: Beitrag zur Theorie des Schmelzvorganges und der spez. Wärme flüssiger Metalle.
- — — 1928, 171, 82. W. Fraenkel, E. Wengel, L. Cahn: Die Geschwindigkeit von Reaktionen zwischen zwei flüssigen Phasen.
- — — 1928, 171, 98. F. Oppenheimer: Veränderung der Capillaritätskonstante des Quecksilbers durch Zusatz kleiner Mengen Alkali- und Erdalkalimetall.
- — — 1928, 171, 258. R. Lorenz, G. Schulz: Versuche zur Darstellung von schmelzflüssigen Gleichgewichten mit Aluminium als einer Komponente.
- — — 1928, 171, 355. R. Lorenz, W. Fraenkel, P. Wolff: Zinn, Cadmium, Zinnchlorür, Cadmiumchlorid.

- Freiberg**, Sächsische Bergakademie, Eisenhütten-Institut, 1928, 169, 157. K. Schroeter: Umwandlung des Austenits in Martensit durch flüssige Luft.
- Freiburg i. Br.**, Universität, Institut für physikalische Chemie, 1928, 171, 1. G. v. Hevesy, M. Lögstrup: Trennung der Isotope des Kaliums.
- Göteborg**, Chalmers Technisches Institut, Chemisches Laboratorium III., 1928, 170, 71. J. A. Hedvall: Zusammenhang zwischen Reaktionsvermögen und elektrischer Leitfähigkeit im festen Zustande.
- — — 1928, 170, 80. J. A. Hedvall, E. Gustafsson: Bestimmung von Reaktionstemperaturen mit Erhitzungskurven in Pulvergemischen.
- Göttingen**, Universität, Geologisches Institut, 1928, 170, 213. Das Atomgewicht des Actiniumbleis, des Endproduktes der Actiniumzerfallsreihe.
- Göttingen**, Universität, Institut für anorganische Chemie, 1928, 169, 140. J. Voigt, J. Heumann: Herstellung schuttkolloidfreier gleichteiliger Silberhydrosole II.
- — — 1928, 169, 345. D. G. R. Bonnell: Die Gele der Tonerde.
- Göttingen**, Universität, Institut für physikalische Chemie, 1928, 169, 1. G. Tammann, C. Kröger: Verpuffungstemperatur und Schlagempfindlichkeit von flüssigen und festen Explosivstoffen.
- — — 1928, 169, 33. G. Tammann, K. Bochow: Einwirkung von Säuren auf Metalle unter erhöhtem Druck.
- — — 1928, 169, 42. G. Tammann, K. Bochow: Vergleich der Oxydschichtdicke, bestimmt durch Anlauffarben und durch Wägung.
- — — 1928, 169, 151. G. Tammann, 169, 151.
- — — 1928, 169, 365. G. Tammann, M. Straumanis: Änderung der Struktur und des elektrischen Widerstandes bei der Kaltbearbeitung von Metallen.
- — — 1928, 170, 62. G. Tammann, A. Sworykin: Dynamik der Reduktion der Oxyde durch Kohle.
- — — 1928, 170, 112. A. Sworykin: Zur Bemerkung des Herrn P. P. Budnikoff.
- — — 1928, 170, 288. G. Tammann, W. Rienäcker: Die Giftwirkungen einiger Metalle und Metallegierungen auf Bakterien.
- — — 1928, 171, 126. O. Heusler: Zur Kenntnis der Heuslerschen Legierungen: Mangan-Aluminium-Kupfer.
- — — 1928, 171, 364. G. Tammann, C. Kröger: Das angebliche Leuchten von Flüssigkeiten bei ihrer adiabatischen Kompression.
- — — 1928, 171, 367. G. Tammann, J. Schneider: Das Anlaufen des Palladiums beim Erhitzen in Luft und bei anodischer Polarisierung.
- Greifswald**, Universität, Chemisches Institut, 1928, 170, 107. A. Hettich: Formulierung der Lothar Wöhlischen Auffassung der Subverbindungen.
- Groningen (Niederlande)**, Reichsuniversität, Laboratorium für anorganische und physikalische Chemie, 1928, 170, 347. F. M. Jaeger, P. Koets: Komplexsalze des Kobalts mit neunwertigen Ionen.
- — — 1928, 170, 370. F. M. Jaeger: Racemische und optisch-aktive α -Phenanthrolin-diäthylendiamin-Kobaltsalze.
- Halle**, Universität, Chemisches Institut, Physikalisch-chemisches Laboratorium, 1928, 171, 181. H. Reinhold: Feste Ketten, insbesondere Thermoketten fester Elektrolyte.
- Hannover**, Technische Hochschule, Institut für anorganische Chemie, 1928, 170, 161. W. Biltz u. a.: Raumchemie und Magnetochemie fester Cyanide.
- — — 1928, 170, 327. W. Biltz, G. Balz: Volumen des Ammoniaks in kristallisierten Ammoniumsalzen.
- — — 1928, 170, 342. W. Biltz, G. Balz: Messung des umschichtigen Wechsels der chemischen Verwandtschaft bei kristallisierten Dicarbonsäuren.
- Jena**, Universität, Chemisches Laboratorium, 1928, 169, 264. A. Gutbier, H. Weithase: Kolloidsynthese mit Titan(3)-chlorid.
- — — 1928, 170, 191. A. Sieverts: Das Fluorid des zweiwertigen Urans.
- Jena**, Universität, Mineralogisches und Geologisches Institut, 1928, 171, 312. G. Linck, E. Korinth: Diffusionsringe und Kristallisationshöfe.

- Iowa, State University, Department of Physics, 1928, 171, 61. G. W. Stewart, M. Mannheimer: Molekulare Struktur und Zerstreuung von Röntgenstrahlen.
- Karlsruhe i. B., Technische Hochschule, Institut für chemische Technik, 1928, 169, 81. C. Mückenberger: Gewinnung von Ammoniumphosphaten aus sekundären und tertiären Calciumphosphaten.
- Kiew, Polytechnisches Institut, Laboratorium für analytische Chemie, 1928, 170, 113. N. A. Tananaeff, Iw. Tananaeff: Nachweis von Cr, Mn, Hg, Ag und Cu nach dem Tüpfelverfahren.
- — — 1928, 170, 184. S. Orłowsky: Einwirkung von $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ -Ionen auf Mn^{++} -Ionen.
- Kopenhagen, Institut für theoretische Physik, 1928, 171, 1. G. v. Hevesy, M. Lögstrup: Trennung der Isotope des Kaliums.
- Leningrad, Akademie der Wissenschaften, Platininstitut, 1928, 169, 356. E. Fritzmann: Die quantitative Bestimmung des Osmiums.
- Leningrad, Berginstitut, Chemisches Laboratorium, 1928, 169, 57. N. S. Kurnakow, E. J. Rode: Chemische Konstitution der natürlichen Eisenoxydhydrate.
- — — 1928, 169, 113. N. S. Kurnakow: Verbindung und Raum.
- Leningrad, Forstinstitut, 1928, 171, 281. N. J. Nikitin, W. J. Jurjew: Absorption des Ammoniaks, der Kohlensäure, der Benzol- und Acetondämpfe durch Gele des TiO_2 und SnO_2 .
- Leningrad, Russisches geologisches Komitee, 1928, 169, 177. W. N. Lodočnikow: Einfachste Methode der Darstellung polynärer Systeme auf der Ebene.
- Leningrad, Staatliches Kupferwerk „Krassny Wyborgez“ vormals Rosenkranz, 1928, 169, 399. W. W. Stender, A. A. Iwanoff: Elektrolytische Entzinnung von Kupferabfällen.
- Leningrad, Universität, Anorganisch-chemisches Laboratorium, 1928, 169, 356. E. Fritzmann: Die quantitative Bestimmung des Osmiums.
- London, The Sir John Cass Technical Inst., 1928, 169, 321. W. R. Schoeller, K. Jahn: Die Fällbarkeit der Erdsäuren durch Natriumverbindungen und die quantitative Trennung des Wolframs von Tantal und Niob.
- Moskau, Karpow Institut für Chemie, 1928, 170, 301. M. Proskurnin, J. Kasarnowsky: Salzartige Hydride III.
- — — 1928, 170, 311. J. Kasarnowsky: Salzartige Hydride IV.
- Moskau, I. Moskauer Staatsuniversität, Laboratorium der Anorganischen Chemie, 1928, 169, 407. D. N. Tarassenkow: Die Verwitterung des Natriumsulfits.
- Moskau, Universität, Laboratorium für physikalische Chemie, 1928, 169, 309. E. Spitalsky, S. Jofa: Direkte oxydimetrische Bestimmung von Perchlorat neben großen Mengen von Chlorat und Chlorid.
- München, Bayerische Akademie der Wissenschaften, Chemisches Laboratorium, 1928, 170, 145. O. Hönigschmid, W. E. Schilz: Revision des Atomgewichts des Urans. Analyse des Uranochlorids.
- Münster i. W., Westfälische Wilhelms-Universität, Chemisches Institut, 1928, 170, 25. R. Fricke, F. Röbbke: Das komplexchemische Verhalten des Berylliums VI.
- — — 1928, 170, 35. R. Fricke, L. Havestadt: Kristallstruktur von $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.
- — — 1928, 171, 239. R. Schenck, Th. Dingmann: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen VI.
- — — 1928, 171, 344. R. Fricke, L. Havestadt: Kristallstruktur des Quecksilbercyanids.
- — — 1928, 171, 351. L. Havestadt: Die Struktur des $\text{Be}(\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.
- Oppau, Forschungslaboratorium des Werkes der I. G. Farbenindustrie A.-G., 1928, 170, 193. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert: Thermische Zersetzung von komplexen Eisencyaniden mit Rücksicht auf die katalytische Ammoniaksynthese.

- Oslo**, Universität, Mineralogisches Institut, 1928, 169, 405. G. Lunde:
Das schwarze Nickeloxyd.
- Posen**, Universität, Institut für Pflanzenphysiologie und Agrikultur-
chemie, 1928, 169, 273. A. Krause: Ferriacetate.
- — — 1928, 170, 45. A. Galecki: Schutzkolloidfreie Silberkeimssole.
- Poznań** siehe Posen.
- Prag**, Deutsche Technische Hochschule, Institut für anorganische
und analytische Chemie, 1928, 171, 323. G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein:
Das System Aluminiumoxyd-Wasser.
- Santa Fé**, Universidad Nacional del Litoral, 1928, 171, 163. G. Fester,
M. Schivazappa: Versuch zur elektro-katalytischen Reduktion des Kohlen-
oxyds.
- Sendai (Japan)**, Tohoku Imp. University, The Research Inst. for Iron,
Steel and other metals, Lab. of chem. analysis, 1928, 169, 293.
K. Someya: Neue Methoden zur Bestimmung von Vanadium, Chrom und
einigen Nitrokörpern.
- Sofia**, Universität, Institut für anorganische Chemie, 1928, 169, 257.
D. Balarew: Neuartige Mischkristalle VIII.
- St. Petersburg** siehe Leningrad.
- Stockholm**, Metallografiska institutet, 1928, 171, 231. C. Benedicks,
H. Löfquist: Löslichkeit des Sauerstoffs in Eisen bzw. in Eisenoxydul
(Oxoferrit, Wüstit).
- Stuttgart**, Technische Hochschule, Laboratorium für anorganische
Chemie und anorganisch-chemische Technologie, 1928, 170, 129.
E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake: Beiträge zur Kenntnis der seltenen
Erden.
- Tavel sur Clarens (Schweiz)**, 1928, 171, 42. J. J. van Laar: Dampfspannungen
von einheitlichen Stoffen und von binären Gemischen. Dampfdrucke von
Quecksilber und Graphit.
- Tübingen**, Universität, Physikalisches Institut, 1928, 171, 143. A. Landé:
Entropie verdünnter Lösungen.
- Walsrode**, Wolff u. Co., 1928, 169, 336. Fr. Frowein: Das System K_2 -Ca- Na_3 -
(NO_3)₂-H₂O.
- Wien**, Universität, Mineralogisches Institut, 1928, 169, 51. L. Tokody:
Das binäre System Mn_2SiO_4 - Ca_2SiO_4 .

Sachregister.

A.

- Absorption** d. Lichtes durch gefärbte Lsgg.; Best. m. Selenzellencolorimeter. A. Mickwitz, 171, 285.
- Acetate** v. Eisen (Fe^{III}); Rk.-Verlauf u. Gleichgew. i. Syst.: $\text{Fe}(\text{OH})_3\text{--CH}_3\text{COOH--H}_2\text{O}$. A. Krause, 169, 273.
- Aceton**. Adsorption d. Dampfes durch TiO_2 - u. SnO_2 -Gel. N. J. Nikitin, W. J. Jurjew, 171, 281.
- Acetylsilber**. Verpuffungstemp., Einfl. v. Menge u. Erhitzungsgeschw. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
- Actiniumblei**. Atomgewicht. F. Lotze, 170, 213.
- Actinium D**. Atomgewicht. F. Lotze, 170, 213.
- Adsorption** v. Ammoniak, CO_2 , C_6H_6 u. Aceton durch Gele von TiO_2 u. SnO_2 . N. J. Nikitin, W. J. Jurjew, 171, 281.
- v. Essigsäure durch Eisen-3-hydroxyd. A. Krause, 169, 273.
- v. Farbstoffen, Wasserdampf usw. an Silicagel verschiedener Darst. E. Berl, H. Burkhardt, 171, 102.
- v. Ionen a. Lsgg. K. C. Sen, 171, 275.
- a. Kohle; Best. d. adsorbierten Stoffe durch Röntgeninterferenzen. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
- Adsorptionsvermögen**, spez. v. Bariumsulfat; Einfl. a. d. Bldg. v. Mischkristst. D. Balarew, 169, 257.
- Äpfelsäure** (l u. dl). Zähigkeit ihrer Lsgg. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
- Äquivalenzgesetz**, photochemisches. Anwdg. a. d. Oxydation v. org. SS. durch Chromsäure. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 169, 381.
- Äthylalkohol**. Bez. zw. Verdampfungswärme u. Molekelzahl/ccm. W. Herz, 169, 173.
- Syst. m. Silbernitrat-Ammoniumnitrat-Wasser, graph. Darst. i. d. Ebene. W. N. Lodočnikow, 169, 177.
- Affinität**. Größenänderung i. d. homologen Reihe d. aliph. ges. Dicarbonsäuren. W. Biltz, G. Balz, 170, 342.
- d. Rkk.: $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl}$, $\frac{1}{2} \text{Pb} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \frac{1}{2} \text{PbCl}_2$ u. $\frac{1}{2} \text{Pb} + \text{AgCl} = \frac{1}{2} \text{PbCl}_2 + \text{Ag}$. H. Reinhold, 171, 181.
- Agar**, Einfl. a. d. Red. v. AgNO_3 durch N_2H_4 . T. Ito, 170, 99.
- Einfl. a. d. Red. v. AuCl_3 m. versch. Stoffen; Bldg. v. Goldsolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- Alkalihydride**. M. Proskurnin, J. Kasarnowsky, 170, 301.
- Hydrolyse, Leitverm., el.; Gitterenergie. J. Kasarnowsky, 170, 311.
- Alkohole**. Zerstreuende Wirkg. a. Röntgenstrahlen. G. W. Stewart, M. Mannheimer, 171, 61.
- Alterung** v. Aluminiumhydroxydgelen. G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, 171, 323.
- v. Kupfer-Aluminium-Manganlegg. (Heuslerbronzen). O. Heusler, 171, 126.
- v. Kupfer-Aluminium(Silicium)-Manganlegg.; Änderung v. Leitverm. u. Härte. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
- Aluminium**. Auflsg. i. SS. unter Druck; Potentialänderung dabei. G. Tammann, R. Bochow, 169, 33.
- Einw. a. MgKCl_3 , CaCl_2 , Na_2SiF_6 . R. Lorenz, G. Schulz, 171, 258.
- Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.

- Aluminium.** Legg., tern., m. Kupfer u. Mangan (Heuslerbronzen); Zustandsdiagramm, Magnetismus, Alterung. O. Heusler, 171, 126.
- Legg., tern., m. Kupfer u. Mangan; Vergütbarkeit, Härte, Leitverm., Kleingef. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
- Widerstandsänderung d. hart gezogenen Drahtes b. Erhitzen. Theorie d. Vorganges. G. Tammann, M. Straumanis, 169, 365.
- Aluminiumamalgam.** Rk.-geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.
- Aluminium-3-hydroxyd.** Hydrogele u. Hydrosole; chem. u. kolloidchem. Verh. D. G. R. Bonnell, 169, 345.
- Aluminium-3-hydroxyd (Hydrargillit).** Dampfdruck, Entwässerung, Röntgenogramm; Bez. zu anderen Hydraten. G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, 171, 323.
- Aluminium-1-oxo-1-hydroxyd (Bauxit, Böhmit).** Dampfdruck, Bldg. a. Aluminiumhydroxydgel, Röntgenogramm; Verhältnis zu Diaspor. G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, 171, 323.
- Aluminium-1-oxo-1-hydroxyd (Diaspor).** Dampfdruck, Entwässerung, Röntgenogramm; Bez. zu Böhmit. G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, 171, 323.
- Aluminium-3-hydroxydgel.** Dampfdruck, Entwässerung, Umwandlung in Hydrate. G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, 171, 323.
- 2-Aluminium-3-oxyd.** Hydrate u. Gele; Dampfdrucke u. Entwässerung; Wärmetönung d. Hydratbldg. G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, 171, 323.
- Amalgam** s. Legierung v. Quecksilber.
- Ameisensäure.** Mol.-raum. W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammoniak.** Adsorption durch TiO_2 - u. SnO_2 -Gel. N. J. Nikitin, W. J. Jurjew, 171, 281.
- Bez. zw. Verdampfungswärme u. Molekelzahl/ccm. W. Herz, 169, 173.
- Bldg. b. d. Einw. v. H_2 - N_2 -gemischen auf komplexe Eisencyanide u. deren Zerfallsprodd. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
- Komplexe Eisencyanide u. deren Zerfallsprodd. als Katalysatoren s. Bldg. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
- Molarraum i. krist. Ammoniumsalzen. W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammoniumacetat.** D., Molraum v. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammonium-*p*-amidobenzoat.** D., Mol.-raum d. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammonium-*p*-amidobenzolsulfonat.** D., Mol.-raum d. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammoniumamidosulfonat.** D., Mol.-raum d. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammoniumbutyrat.** D., Molraum v. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammoniumcarbonat.** Einw. a. CaHPO_4 . C. Mückenberger, 169, 81.
- Ammoniumchlorid.** Adsorption aus Lsgg. durch Boden. K. C. Sen, 171, 275.
- Ammoniumformiat.** D., Mol.-raum v. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammoniumhydrid.** Bldgs.-wärme. J. Kasarnowsky, 170, 311.
- Ammoniummalonat.** D. d. norm. u. sauren Salzes. Mol.-raum v. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammonium- β -naphthalinsulfonat.** D., Mol.-raum d. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammonium-1,4-naphthylaminsulfonat.** D., Mol.-raum d. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammoniumnitrat.** Syst. m. Silbernitrat-Wasser-Äthylalkohol; graph. Darst. i. d. Ebene. W. N. Lodočnikow, 169, 177.
- Ammoniumoxalat.** D. d. neutr. u. sauren Salzes, Mol.-raum v. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Rk. m. CaCl_2 i. Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.
- Ammoniumphosphat.** Gewinnung aus sek. u. tert. Calciumphosphaten. C. Mückenberger, 169, 81.
- Ammonium-2-Hydro-1-ortho-phosphat.** Einw. a. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. C. Mückenberger, 169, 81.

- 2-Ammonium-1-Hydro-1-ortho-phosphat.** Einw. a. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. C. Mückenberger, 169, 81.
- Ammoniumpropionat.** D., Molraum v. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammoniumsalze** d. aliph. ges. Dicarbonsäuren. Dampfdruck, Bldgs.-wärme, Affinität. W. Biltz, G. Balz, 170, 342.
- DD., Molarraum d. Ammoniaks darin. W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- v. zweibas. ges. aliph. Carbonsäuren; D. d. norm. u. sauren Salze; Mol.-raum v. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammoniumsuccinat.** Dampfdruck d. NH_3 ; Bldgs.-wärme d. norm. u. sauren Salzes. Affinität d. Bernsteinsäure. W. Biltz, G. Balz, 170, 342.
- D. d. norm. u. sauren Salzes; Mol.-raum v. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Ammoniumsulfat.** Einw. i. Ggw. v. H_3PO_4 auf Calciumphosphate. C. Mückenberger, 169, 81.
- Ammoniumsulfid.** Rk. m. AuCl_3 i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- Ammoniumvalerinat.** D., Molvol. v. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Analyse.** Best. v. Ta_2O_5 u. Nb_2O_5 als Natriumsalze u. Trenng. v. WO_3 . W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.
- Nachweis v. Co, Mn, Hg, Ag u. Cu nach dem Tüpfelverfahren. N. A. Tananaeff, Iw. Tananaeff, 170, 113.
- Trennung d. Wolframsäure v. d. Erdsäuren. W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.
- Anlauffarben** v. Palladium b. Erhitzen a. Luft u. b. anod. Polarisation. G. Tammann, J. Schneider, 171, 367.
- Antimon.** Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
- Antipyrin.** Komplexverbb. m. Salzen d. selt. Erden. E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
- Apparat** z. Best. d. Gleichgewichtes d. Rkk.: $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{MeS} + 2 \text{HCl}$. K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.
- z. Best. d. Potentials v. Thermo- u. galv. Elementen m. festen Elektrolyten. H. Reinhold, 171, 181.
- z. Best. d. Rk.-Geschw. zw. 2 fl. Phasen. W. Fraenkel, L. Cahn, 171, 82.
- z. Best. d. Schlagempfindlichkeit v. Explosivstoffen. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
- z. Best. d. Verpuffungstemp. v. Explosivstoffen. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
- Colorimeter m. Selenzelle. A. Mickwitz, 171, 285.
- z. Darst. u. Best. d. Dichte v. Hydriden. M. Proskurnin, J. Kasarnowsky, 170, 301.
- z. Darst. v. Substitutionsverbb. d. Siloxens. H. Kautsky, A. Hirsch, 170, 1.
- z. Demonstration d. Wärmeleitfähigkeit v. Wasserstoff. E. Sokolowa, 170, 128.
- z. idealen Dest. v. Kalium. G. v. Hevesy, M. Lögstrup, 171, 1.
- Erhitzungsultramikroskop. W. Eitel, B. Lange, 171, 168.
- z. Prüfung d. Lichtstrahlung v. Flüssigkeiten b. adiab. Kompression. G. Tammann, C. Kröger, 171, 364.
- Pyknometer f. luftempfindliche Stoffe. M. Proskurnin, J. Kasarnowsky, 170, 301.
- z. Unters. d. Auflsg. v. Metallen i. SS. unter Druck. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
- z. Unters. d. Bldg. u. Zers. v. Ammoniak. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
- z. Unters. d. therm. Zerfalls v. komplexen Eisencyaniden. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
- Argon.** Bez. zw. Binnendruck u. „Molekelzahl“. W. Herz, 170, 233.
- 2-Arsen-3-oxyd** als Induktor d. Rk. zw. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$ u. Mn^{++} -ionen. R. Lang, J. Zwerina, 170, 389.
- Astrakanit.** Löslichkeitsverhältnisse i. d. Systst. MgSO_4 - Na_2SO_4 u. MgSO_4 - $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$. A. Benrath u. a., 170, 257.
- Atomdeformation.** Bez. z. Rk.-Vermögen. J. A. Hedvall, 170, 71.

Atomgewicht v. Actiniumblei. F. Lotze, 170, 213.

— v. Kalium nach Anreicherung an K_{41} . G. v. Hevesy, M. Lögstrup, 171, 1.

— v. Kupfer; Neuberechnung. R. Ruer, 169, 251.

— v. Uran; Neubest. durch Analyse v. UCl_4 . O. Hönigsmid, W. E. Schilz, 170, 145.

Austenit. Umwandlg. i. Martensit durch fl. Luft. K. Schroeter, 169, 157.

B.

Bakterien. Vergiftung durch Metalle u. Legg. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.

Bariumamalgam. Rk.-geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.

Bariumchlorid. Rk. m. K_2SO_4 i. Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.

Barium-*I*-oxyd. Rk. i. festem Zustand m. Kupferhalogeniden (Cu^I). J. A. Hedvall, 170, 71.

— Rk. i. festem Zustande m. Kupfersalzen; Best. d. Rk.-temp. durch Erhitzungslinien. J. A. Hedvall, E. Gustafsson, 170, 80.

Bariumsulfat. Mischkristst. m. $KMnO_4$ u. anderen Salzen; Theorie d. Bldg. D. Balarew, 169, 257.

Bauxit s. Aluminium-*I-oxo-I*-hydroxyd.

Benzol. Adsorption d. Dampfes durch TiO_2 - u. SnO_2 -Gel. N. J. Nikitin, W. J. Jurjew, 171, 281.

— Bez. zw. Oberflächenspanng. u. „Molekelzahl“. W. Herz, 170, 233.

— Bez. v. Verdampfungswärme u. Molekelzahl/ccm. W. Herz, 169, 173.

— Zähigkeit s. Gemische m. CS_2 . W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.

Bernsteinsäure. Zähigkeit d. Lsgg. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.

Berylliumamalgam. Rk.-Geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.

Beryllium-2-chlorid. Verbb. m. Aminen. R. Fricke, F. Röbbke, 170, 25.

Beryllium-2-chlorid-2-Anisol. R. Fricke, F. Röbbke, 170, 25.

Beryllium-2-chlorid-2-Benzophenon. R. Fricke, F. Röbbke, 170, 25.

Beryllium-2-chlorid-2-Butyl-amin(n). R. Fricke, F. Röbbke, 170, 25.

Beryllium-2-chlorid-2-Diäthylamin. R. Fricke, F. Röbbke, 170, 25.

Beryllium-2-chlorid-2-Lepidin. R. Fricke, F. Röbbke, 170, 25.

Beryllium-2-chlorid-2-*p*-Toluidin. R. Fricke, F. Röbbke, 170, 25.

Beryllium-2-chlorid-2-Zimtaldehyd. R. Fricke, F. Röbbke, 170, 25.

Berylliumoxalat-3-Hydrat. Kristallstruktur. L. Havestadt, 171, 351.

Berylliumsulfat-4-Hydrat. Kristallgitter. R. Fricke, L. Havestadt, 170, 35.

Betonmischungen. Erhärtung v. mageren —; Einfl. v. Verunreinigungen. B. Garre, 169, 273.

Bildungswärme s. Wärmetönung d. Bldg.

Binnendruck. Bez. z. „Molekelzahl“ v. Flüss. W. Herz, 170, 233.

Blei. Atomgew. d. Isotopen. F. Lotze, 170, 213.

— Auflsg. i. fl. Bleichlorid; opt. Verh. u. Natur d. Lsg. W. Eitel, B. Lange, 171, 168.

— Giftwrkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.

— Gleichgew. d. Rk.: $Pb + SnBr_2 \rightleftharpoons Sn + PbBr_2$ (als Schmelze). R. Lorenz, G. Schulz, 170, 247.

— Gleichgew. d. Rk.: $Pb + SnCl_2 \rightleftharpoons Sn + PbCl_2$ i. Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 320.

— Pot. d. galv. Elemente $Pb/PbCl_2$ (fest)/ Cl_2 u. $Pb/PbCl_2$ (fest)/ $AgCl$ (fest)/ Ag . H. Reinhold, 171, 181.

— Potential d. Thermoelemente $Pb/PbCl_2/Pb$. H. Reinhold, 171, 181.

Bleiacetat, Rk. m. Na_2S i. Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.

Bleiazid. Schlagempfindlichkeit. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.

— Verpuffungstemp., Einfl. v. Menge u. Erhitzungsgeschw. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.

Bleibromid. Gleichgew. d. Rk.: $PbBr_2 + Sn \rightleftharpoons Pb + SnBr_2$ (als Schmelze). R. Lorenz, G. Schulz, 170, 247.

— Affinität u. Wärmetönung d. Rkk.: $\frac{1}{2} Pb + \frac{1}{2} Cl_2 = \frac{1}{2} PbCl_2$ u. $\frac{1}{2} Pb + AgCl = \frac{1}{2} PbCl_2 + Ag$. H. Reinhold, 171, 181.

- Bleibromid** als fester Elektrolyt i. Thermo- u. galv. Elementen. H. Reinhold, 171, 181.
- Gleichgew. d. Rk.: $\text{Sn} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SnCl}_2$ i. Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 320.
- Lösungsvermögen f. Blei; opt. Verh. u. Natur d. Lsg. W. Eitel, B. Lange, 171, 168.
- Blei-sub-chlorid.** Bldg. b. Auflösen v. Pb i. fl. PbCl_2 . W. Eitel, B. Lange, 171, 168.
- Bleioxyd.** Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
- Blei-1-oxyd.** Einfl. a. d. Erhärtung v. Portlandcement. B. Garre, 169, 305.
- Böhmit** s. Aluminium-1-oxo-1-hydroxyd.
- Brom.** Einw. a. Siloxen. H. Kautsky, A. Hirsch, 170, 1.
- Potential d. Thermoelementes $\text{Br}_2/\text{AgBr}/\text{Br}_2$. H. Reinhold, 171, 181.
- Bromwasserstoff.** Bldgs.-wärme d. Verb. m. Chlorwasserstoff. C. del Fresno, 170, 222.
- Gleichgew., het., d. Rk. $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2 \text{HBr}$. K. Jellinek, L. Zucker, 171, 271.

C.

- Cadmium.** Auflsg. i. SS. unter Druck. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
- Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
- Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{Cd} + \text{SnCl}_2 \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{CdCl}_2$ i. Ggw. v. Bi od. Alkalichloriden. R. Lorenz, W. Fraenkel, P. Wolff, 171, 355.
- Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{Zn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnCl}_2$ i. Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 324.
- Cadmiumbromid.** Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2 \text{HCl}$. K. Jellinek, L. Zucker, 171, 271.
- Cadmiumchlorid.** Gleichgew. d. Rk.: $\text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2 \text{HCl}$. K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.
- Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{Sn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{SnCl}_2$ i. Ggw. v. Bi od. Alkalichlorid. R. Lorenz, W. Fraenkel, P. Wolff, 171, 355.
- Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{Zn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnCl}_2$ i. Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 324.
- Cadmium-2-cyanid.** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Cadmium-2-Kalium-4-cyanid.** D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Cadmiumnitrat-4-Hydrat.** Eutekt. P. s. Gemische m. Calciumnitrat-4-Hydrat. E. Kordes, 169, 246.
- Cadmiumoxyd.** Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
- Cadmiumsulfid.** Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2 \text{HBr}$. K. Jellinek, L. Zucker, 171, 271.
- Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{CdS} + 2 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{CdCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$. K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.
- Caesiumhydrid.** Darst., D. M. Proskurnin, J. Kasarnowsky, 170, 301.
- Calcium.** Einfl. a. d. Oberflächenspanng. v. Hg. F. Oppenheimer, 171, 98.
- Calciumamalgam.** Rk.-geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.
- Calciumchlorid.** Rk. m. Phosphat u. Oxalat i. Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.
- Verh. geg. Aluminium. R. Lorenz, G. Schulz, 171, 258.
- Calciumnitrat-4-Hydrat.** Eutekt. P. s. Gemische m. Cadmiumnitrat-4-Hydrat. E. Kordes, 169, 246.
- Lösl. (Gleichgew., het.) d. bin. Gemische m. KNO_3 u. NaNO_3 u. d. tern. Gemisches. Fr. Frowein, 169, 336.
- 3-Calcium-2-phosphat.** Lösl. i. Phosphorsäure; Umsetzg. m. $\text{H}_3\text{PO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, sauren Ammoniumphosphaten, u. Ammoniumcarbonaten. C. Mückenberger, 169, 81.
- Calcium-1-Hydro-1-ortho-phosphat.** Bldg. a. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$; Umsetzg. m. Ammoniumcarbonat. C. Mückenberger, 169, 81.
- Calcium-4-Hydro-2-ortho-phosphat.** Bldg. a. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{H}_3\text{PO}_4$. C. Mückenberger, 169, 81.

- 2-Calcium-1-ortho-silicat.** Kristallform, Kristalloptik d. versch. Formen; Smp., D., Smpp., DD. d. Gemische m. Mn_2SiO_4 . L. Tokody, 169, 51.
- Calciumsulfat- $\frac{1}{2}$ -Hydrat, natürliches.** A. Sworykin, 170, 112.
- Nichtexistenz. P. P. Budnikoff, 170, 111.
- Capillaritätskonstante v. Quecksilber;** Änderung durch Na, Li, Ca. F. Oppenheimer, 171, 98.
- Cement.** Erhärtung i. Ggw. v. Bleioxyd. B. Garre, 169, 305.
- Erhärtungs. Gemische m. Zuschlägen (Beton); Einfl. v. Verunreinigungen. B. Garre, 169, 273.
- Cementit s. 3-Eisen-1-carbid.**
- Cer-*per*-chlorat-6-Antipyrin (Ce^{III}).** E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
- Cer-3-jodid.** E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
- Cer-3-jodid-6-Antipyrin.** E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
- Chlor.** Potential d. Thermoelemente $Cl_2/AgCl/Cl_2$ u. $Cl_2/PbCl_2/Cl_2$. H. Reinhold, 171, 181.
- Chlorat.** Red. durch SO_2 . E. Spitalsky, S. Jofa, 169, 309.
- Per-Chlorat.** Best., maßanalyt.-oxydimetr. nach Red. m. $TiCl_3$ (neben Chlorat u. Chlorid). E. Spitalsky, S. Jofa, 169, 309.
- d. selt. Erden; Darst., Anwdg. z. bas. Fraktionierung. E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
- Chloride v. Mangan, Cadmium, Silber;** Gleichgew. d. Rkk.: $MeS + 2 HCl \rightleftharpoons MeCl_2 + H_2S$. K. Jellinek, G. v. Podjaski, 177, 261.
- Chlorwasserstoff.** Gleichgew., het., d. Rkk.: $MeCl_2 + H_2S \rightleftharpoons MeS + 2 HCl$ ($Me = Cd, Mn, Ag_2$). K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.
- Chlorwasserstoff-Bromwasserstoff.** Bldgs.-wärme. C. del Fresno, 170, 222.
- Chrom.** Best., maßanalyt., nach Red. m. Amalgam m. Jod, Jodat u. Bromat. K. Someya, 169, 273.
- Legg. m. Eisen; Passivitätsgrenze. G. Tammann, 169, 151.
- Nachw. nach dem Tüpfelverfahren. N. A. Tananaeff, Iw. Tananaeff, 170, 113.
- Chromat.** Rk. m. Mn^{II} -ionen i. Ggw. v. As_2O_3 als Induktor. R. Lang, J. Zveřina, 170, 389.
- Chromationen.** Einw. a. Mn^{II} -ionen i. saurer Lsg. R. Lang, 170, 387.
- 2-Chromationen.** Einw. a. $MnSO_4$ -lsgg. S. Orłowsky, 170, 184.
- Chrom-3-Kalium-6-cyanid.** D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Chromsäure.** Rk.-geschw. m. Citronen-, Wein- u. Milchsäure; Einfl. d. Lichtes. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 169, 381.
- Cinchonin.** Anwdg. z. Fällung v. WO_3 . W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.
- Citronensäure.** Rk.-geschw. d. Oxydation durch Chromsäure i. Dunkeln u. i. Licht; Anwdg. d. photochem. Äquivalenzgesetzes. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 169, 381.
- Colorimeter m. Selenzelle;** Anwdg. z. Best. v. Cu^{II} u. Fe^{II} . A. Mickwitz, 171, 285.
- Cyan.** Raumbeanspruchung i. festen Cyaniden. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Cyanide.** D., Molarraum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.

D.

- Dampfdruck v. Aluminiumhydroxyhydraten u. -gelen.** G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, 171, 323.
- d. Ammoniaks b. norm. u. sauren Ammonsalzen d. aliph. Dicarbonsäuren. W. Biltz, G. Balz, 170, 342.
- v. bin. Gemischen, Theorie. J. J. van Laar, 171, 42.
- v. Natriumsulfit-2-Hydrat. D. N. Tarassenkow, 169, 407.
- v. Quecksilber u. Graphit; Berechnung d. Dampfdruckformel. J. J. van Laar, 171, 42.
- Dampfdruckgleichung.** Theoret. Herleitung. J. J. van Laar, 171, 42.
- Darapskit.** Löslichkeitsverhältnisse i. Syst. Na_2SO_4 - $NaNO_3$. A. Benrath u. a., 170, 257.
- Destillation, ideale.** Anwdg. z. Trenng. v. K_{39} u. K_{41} . G. v. Hevesy, M. Lögstrup, 171, 1.
- Dextrin.** Einfl. a. d. Red. v. $AgNO_3$ durch N_2H_4 . T. Ito, 170, 99.
- Einfl. a. d. Red. v. $AuCl_3$ m. versch. Stoffen; Bldg. v. Goldsolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.

- Diaspor** s. Aluminium-*1-oxo-1-hydroxyd*.
Diazoessigester. Rk.-geschw. d. Zers. s. Bromoformlsg. durch SS. W. Fraenkel, L. Cahn, 171, 82.
Dichte v. Alkali- u. Erdalkalihydriden. M. Proskurnin, J. Kasarnowsky, 170, 301.
 — v. Ammoniumsalzen ein- u. zweibasischer SS., Anwdg. z. Best. d. Molarraums v. NH_3 . W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
 — v. Calcium- u. Mangan-*ortho*-silicat u. ihren Gemischen. L. Tokody, 169, 51.
 — v. Cyaniden. W. Biltz u. a. 170, 161.
 — d. Lsgg. d. rec. Salzpaares $\text{MgSO}_4\text{--NaNO}_3$. A. Benrath u. a., 170, 257.
 — v. Uran-4-chlorid. O. Hönigschmid, E. W. Schilz, 170, 145.
Diffusionsgleichungen. Bez. verschiedene Formen. W. Herz, 170, 246.
Diffusionsringe in Gelatinepräparaten; Bezz. zu Kristallisationshöfen. G. Linck, E. Korinth, 171, 312.
Druck. Einfl. a. d. Auflösung v. Metallen i. SS. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
 — Einfl. a. d. eutekt. Gefrierpunktserniedrigung. E. Kordes, 169, 246.

E.

- Einwirkungsgrenze** v. Mischkristst. G. Tammann, 169, 151.
Eisen. Auflsg. i. SS. unter Druck; Änderung d. Potentials dabei. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
 — Best., colorimetr., m. Selenzelle. A. Mickwitz, 171, 285.
 — Bldg. b. Zerfall u. Red. v. komplexen Eisencyaniden. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
 — Dicke d. b. Erhitzen gebildeten Oxydschichten, best. durch Wägung u. a. d. Anlauffarben. G. Tammann, K. Bochow, 169, 42.
 — Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
 — Legg., bin., m. Chrom; Passivitätsgrenze. G. Tammann, 169, 151.
 — Legg., bin., m. Kohlenstoff; Umwandlg. v. Austenit i. Martensit durch fl. Luft. K. Schroeter, 169, 157.
 — Legg., bin., m. Kupfer; Mischungslücke d. fl. Legg. A. Müller, 169, 272.
 — Lösungsverm. f. Sauerstoff. C. Benedicks, H. Löfquist, 171, 231.
 — Lösungsverm. f. Sauerstoff; Gleichgew. i. Syst. Fe--C--O_2 . R. Schenck, Th. Dingmann, 171, 239.
 — Trennung v. Mangan, Zink, Kobalt u. Nickel durch Hexamethylentetramin. P. Rây, A. K. Chattopadhyaya, 169, 99.
3-Eisen-9-acetat. Bldg. b. Einw. v. Essigsäure auf Fe(OH)_3 ; Verh. A. Krause, 169, 273.
3-Eisen-1-hydroxy-8-acetat. Bldg. b. Einw. v. Essigsäure auf Fe(OH)_3 ; Verh. A. Krause, 169, 273.
3-Eisen-2-hydroxy-7-acetat. Bldg. b. Einw. v. Essigsäure auf (FeOH)_3 ; Verh. A. Krause, 169, 273.
Eisen-1-Aluminium-1-Kalium-6-cyanid. Einfl. a. Bldg. u. Zerfall v. Ammoniak; Red. durch $\text{H}_2\text{--N}_2$ -gemisch. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
Eisen-4-Ammonium-6-cyanid. Therm. Zerfall; s. Zers.-prodd. als Katalysatoren d. NH_3 -synthese. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
Eisen-2-carbid. Bldg. b. d. Red. v. kompl. Eisencyaniden durch $\text{H}_2\text{--N}_2$ -gemische. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
3-Eisen-1-carbid. Beständigkeit. R. Schenck, Th. Dingmann, 171, 239.
 — Bldg. b. d. Red. v. kompl. Eisencyaniden durch $\text{H}_2\text{--N}_2$ -gemische. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
Eisen-3-chlorid. Rk. m. Phosphaten i. Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.
 — Rk.-geschw. u. -mechanismus d. Hydrolyse; Leitverm. u. Kolloidgehalt d. Lsgg. E. Heymann, 171, 18.
Eisen-hydroxy-chlorid (Fe^{III}). Bldg. u. Rolle b. d. Hydrolyse v. FeCl_3 . E. Heymann, 171, 18.
Eisen-2-cyanid. Bldg. b. therm. Zerfall v. $(\text{NH}_4)_4\text{Fe(CN)}_6$; Zers., Red. durch $\text{H}_2 + \text{N}_2$. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
 — D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.

- Eisencyanide, komplexe.** Wirkg. a. Bldg. u. Zerfall v. Ammoniak; therm. Zers., Red. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
- Eisen-3-hydroxyd.** Bldg. u. Verh. i. d. durch Hydrolyse v. FeCl_3 entstehenden Lsgg. E. Heymann, 171, 18.
- Einfl. a. d. Red. v. AgNO_3 durch versch. Stoffe. T. Ito, 170, 99.
- Gleichgeww. m. Essigsäure; Verlauf d. chem. u. kolloidchem. Rkk. A. Krause, 169, 273.
- Eisen-1-oxo-1-hydroxyd (Goethit).** Erhitzungs- u. Entwässerungslinie; Konst. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- Eisenhydroxyde, natürliche.** Erhitzungs- u. Entwässerungslinien; Konst. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- Eisen-3-hydroxydhydresol.** Einfl. a. d. Red. v. AuCl_3 m. versch. Stoffen; Bldg. v. Goldsolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- Eisen-3-Kalium-6-cyanid (Fe^{III}).** D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Eisen-4-Kalium-6-cyanid-3-Hydrat (Fe^{II}).** D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Eisen-2-Nickel-6-cyanid (Fe^{II}).** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Eisennitrid.** Bldg. b. d. Red. v. komplexen Eisencyaniden durch H_2 - N_2 -gemische. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
- Eisen-1-oxyd.** Lösungsverm. f. Sauerstoff. C. Benedicks, H. Löfquist, 171, 231.
- 2-Eisen-3-oxyd.** Chem. Konst. s. natürlichen Hydrate. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- Eisenoxyde.** Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
- Eisen-2-selenid.** Verss. z. Darst. W. F. de Jong, H. W. V. Willems, 170, 241.
- Eisen-1-sulfat.** Rk. m. AuCl_3 i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- Eisen-1-sulfid.** Lösl. A. Mickwitz, 171, 285.
- Eisen-2-zink-6-cyanid (Fe^{II}).** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- 2-Eisen-3-Zink-12-cyanid (Fe^{III}).** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Elektrolyse v. Kupferabfällen zur Entzinnung.** W. W. Stender, A. A. Iwanoff, 169, 399.
- Elektrolyte, feste, als Bestandteile v. Thermo- u. galv. Elementen.** H. Reinhold, 171, 181.
- Elektromotorische Kraft** s. Potential, galvanisches.
- Elektronenaffinität v. Wasserstoff; Bldg. v. H' .** J. Kasarnowsky, 170, 311.
- Element Nr. 61.** L. Rolla, L. Fernandes, 169, 319.
- Elemente, galvanische, m. festen Elektrolyten:** $\text{Ag}/\text{AgX}/\text{X}_2$ u. $\text{Pb}/\text{PbX}_2/\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), E.M.K. Thermodynamik, Bezz. zu Thermoelementen. H. Reinhold, 171, 181.
- Elemente, thermoelektrische, m. festen Elektrolyten:** $\text{Ag}/\text{AgX}'/\text{Ag}$ u. $\text{Pb}/\text{PbX}_2/\text{Pb}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$); E.M.K. Thermodynamik, Bez. z. d. galv. Elementen. H. Reinhold, 171, 181.
- Entropie v. verd. Lsgg.** A. Landé, 171, 143.
- Entwässerungslinien v. Eisenhydroxyden (Fe^{III}).** N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- Erden, seltene.** Darst. d. *Per*-Chlorate u. deren bas. Fraktionierung. E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
- Erdsäuren** s. Tantal- u. Niobsäure.
- Erhärtung v. mageren Betonmischungen; Einfl. v. Verunreinigungen.** B. Garre, 169, 273.
- v. Portlandcement i. Ggw. v. PbO . B. Garre, 169, 305.
- Erhitzungslinien v. Eisenhydroxyden (Fe^{III}).** N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- v. Pulvergemischen; Anwdg. z. Best. v. Rk.-tempp. J. A. Hedvall, E. Gustafsson, 170, 80.
- Essigsäure.** Gleichgeww. m. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ u. W; Verlauf d. chem. u. kolloidchem. Rkk. A. Krause, 169, 273.
- Mol.-raum. W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
- Entwässerung v. Aluminiumhydroxydhydraten u. -gelen.** G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, 171, 323.

Eutektischer Punkt. Unabhängig d. eutekt. Gleichungen v. Druck. E. Kordes, 169, 246.

Explosivstoffe. Verpuffungstemp. u. Schlagempfindlichkeit. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.

F.

Oxo-Ferrit. Existenz? C. Benedicks, H. Löfquist, 171, 231.

— s. Rolle b. Gleichgew. Fe-C-O₂. R. Schenck, Th. Dingmann, 171, 239.

Feste Stoffe. Best. d. Rk.-temp. v. Pulvergemischen durch Erhitzungs-
linien. J. A. Hedvall, E. Gustafsson, 170, 80.

— Bezz. zw. Reaktionsvermögen u. elektr. Leitverm. J. A. Hedvall, 170, 71.

Fettsäuren. Mol.-raum. W. Biltz, G. Balz, 170, 327.

— Zerstreue Wirkung. a. Röntgenstrahlen. G. W. Stewart, M. Mannheimer, 171, 61.

Florentium. Erwiderung an A. W. Noyes. L. Rolla, L. Fernandes, 169, 319.

Formaldehyd. Bldg. b. d. elektro-katalyt. Reduktion v. CO. G. Fester, M. Schivazappa, 171, 163.

Freiraumzahlen. Bez. z. d. „freien Räumen“ d. Stoffe. W. Herz, 171, 14.

Fumarsäure. Zähigkeit d. Lsgg. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.

G.

Gefrierpunktserniedrigung, eutektische, i. bin. Gemischen; Unabhängigkeit. d. eutekt. Formeln v. Druck. E. Kordes, 169, 246.

Gel v. Aluminiumhydroxyd; Darst., chem., u. kolloidchem. Verh. D. G. R. Bonnell, 169, 345, s. auch Hydrogel

Gelatine. Einfl. a. d. Red. v. AgNO₃ u. andere chem. Rkk. T. Ito, 170, 99.

— Einfl. a. d. Red. v. AuCl₃ m. versch. Stoffen; Bldg. v. Goldsolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.

Giftwirkung v. Metallen u. ihren Legg. auf Bakterien. G. Tammann, W. Rie-
nacker, 170, 257.

Gleichgewicht, heterogenes, v. Aluminiumhydroxydhydraten u. -gelen m. Dampf. G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, 171, 323.

— Bezz. ihrer graph. Darstst. zu geometrischen Gebilden. N. S. Kur-
nakow, 169, 113.

— d. Calcium-*ortho*-silicat u. Mangan-*ortho*-silicat-gemische m. ihren
Schmelzen. L. Tokody, 169, 51.

— v. Eisen-3-hydroxyd m. Essigsäure. A. Krause, 169, 273.

— zw. Eisen, Kohlenstoff u. Sauerstoff. R. Schlenck, Th. Dingmann, 171, 239.

— zw. Eisen, s. Oxyden u. Sauerstoff. C. Benedicks, H. Löfquist, 171, 231.

— Graph. Darst. d. Zustandsdiagramme i. d. Ebene. W. N. Lodočnikow, 169, 177.

— d. Rk. $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2 \text{HBr}$. K. Jellinek, L. Zucker, 171, 271.

— d. Rk.: $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{MeS} + 2 \text{HCl}$ (Me = Cd, Mn, Ag₂). K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.

— d. Rk. $\text{Sn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{SnCl}_2$ i. Ggw. v. Bi od. Alkalichloriden. R. Lorenz, W. Fraenkel, P. Wolff, 171, 355.

— d. Rk.: $\text{Sn} + \text{PbBr}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SnBr}_2$ (im Schmelzfluß). R. Lorenz, G. Schulz, 170, 247.

— d. Rk.: $\text{Sn} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SnCl}_2$ (i. Schmelzfluß). R. Lorenz, G. Schulz, 170, 320.

— d. Rk.: $\text{Zn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnCl}_2$ (i. Schmelzfluß). R. Lorenz, G. Schulz, 170, 324.

— i. Syst. KNO₃-NaNO₃-Ca(NO₃)₂ · 4 H₂O-H₂O. — Löslichkeitslinien. Fr. Frowein, 169, 336.

— d. Systst. aus Mg⁺⁺, Na⁺, SO₄^{''} u. Cl[']; Löslichkeiten. A. Benrath u. a., 170, 257.

— i. Syst. MgSO₄-Na₂(NO₃)₂-H₂O. A. Benrath u. a., 170, 257.

Gleichgewicht, homogenes, d. Hydrolyse v. FeCl₃. E. Heymann, 171, 18.

Gleichgewichtskonstante d. Rk. $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2 \text{HBr}$. K. Jellinek, L. Zucker, 171, 271.

— d. Rkk. $\text{MeS} + 2 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$. K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.

- Goethit.** Erhitzungs- u. Entwässerungslinie; Konst. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- Gold.** Adsorption a. akt. Kohle aus AuCl_3 -lsgg. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
- Best., maßanalyt.-potentiometr., m. Eisen-*I*-sulfat (auch i. Ggw. v. Cu, Hg od. Pb). E. Müller, F. Weisbrod, 169, 394.
- Giftwirkung a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
- Gold-3-chlorid.** Adsorption durch akt. Kohle; Best. d. adsorb. Stoffes durch Röntgenspektroskopie. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
- Reduktion durch versch. Stoffe i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden; Bldg. v. Goldsolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- Gold-*I*-cyanid.** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Gold-*I*-Kalium-2-cyanid.** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Goldkeime.** Anwdg. z. Darst. gleichteiliger Silberhydrosollsgg. J. Voigt, J. Heumann, 169, 140.
- Goldkolloid.** Fällg. s. Lsg. durch Aluminiumhydroxydkolloid. D. G. R. Bonnell, 169, 345.
- 2-Gold-*I*-Nickel-4-cyanid (Au^{I}).** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Goldsol.** Bldg. i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden durch Reduktion v. AuCl_3 . J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- 2-Gold-*I*-Zink-4-cyanid (Au^{I}).** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Gummi arabicum.** Einfl. a. d. Red. v. AgNO_3 durch N_2H_4 . T. Ito, 170, 99.
- Einfl. a. d. Red. v. AuCl_3 m. versch. Stoffen; Bldg. v. Goldsolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.

H.

- Härte** v. Kupfer-Aluminium(Silicium-)Manganlegg.; Änderung b. Altern. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
- Hexamethylenetetramin.** Einw. a. Lsgg. v. Fe^{III} , Mn^{II} , Zn, Ni u. Co; Anwdg. z. Trenng. dieser Elemente. P. Rây, A. K. Chattopadhyaya, 169, 99.
- Homologe Reihe** d. Dicarbonsäuren; Affinitätswechsel. W. Biltz, G. Balz, 170, 342.
- Hydrargillit** s. Aluminium-3-hydroxyd.
- Hydratationsenergie** v. H^- . J. Kasarnowsky, 176, 311.
- Hydrazin.** Anwdg. z. Red. v. Metallsalzen i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. T. Ito, 170, 99.
- Hydrazinhydrat.** Anwdg. z. Darst. v. Silberhydrosolen. J. Voigt, J. Heumann, 169, 140.
- Rk. m. AuCl_3 i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- Hydride, salzartige.** Darst., D., Mol.-vol. M. Proskurnin, J. Kasarnowsky, 170, 301.
- Hydrolyse, Leitverm., el., Gitterengerie. J. Kasarnowsky, 170, 311.
- Hydrochinon.** Anwdg. z. Reduktion v. Metallsalzen i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. T. Ito, 170, 99.
- Rk. m. AuCl_3 i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- 2-Hydro-1-chlorid-1-bromid.** Bldgs.-wärme. C. del Fresno, 170, 222.
- Hydrogel** v. Aluminiumhydroxyd. Darst., chem. u. kolloidchem. Verh. D. G. R. Bonnell, 169, 345.
- v. Eisen-3-hydroxyd; Verh. geg. Essigsäure; Bldg. v. bas. Eisenacetatgel. A. Krause, 169, 273.
- v. Siliciumhydroxyd (Silicagel); Darst., Benetzungswärme, Adsorptionsverm. E. Berl, H. Burkhardt, 171, 102.
- Hydrogoethit.** Konst. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- Hydrohämatit.** Erhitzungs- u. Entwässerungslinie; Konst. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- Hydrolyse** v. Eisen-3-chlorid; Rk.-geschw. u. -mechanismus. E. Heymann, 171, 18.
- Hydrosol** v. Aluminiumhydroxyd; Darst., Verh. D. G. R. Bonnell, 169, 345.
- v. Eisen-3-hydroxyd; Bldg. b. d. Hydrolyse v. FeCl_3 . E. Heymann, 171, 18.
- v. Gold; Bldg. i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden durch Reduktion v. AuCl_3 . J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- v. Silber ohne Schutzkolloid. A. Galecki, 170, 45.

- Hydrosol** v. Silber ohne Schutzkolloid m. gleichen Teilen. J. Voigt, J. Heumann, 169, 140.
 — v. Silber u. anderen Stoffen i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. T. Ito, 170, 99.

I. J.

- Illinium**. L. Rolla, L. Fernandes, 169, 319.
Induktion d. Rk. zw. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{''}$ u. $\text{Mn}^{''}$ durch arsenige Säure. R. Lang, J. Zwerina, 170, 389.
Jod. Adsorption a. Silicagel. E. Berl, H. Burkhardt, 171, 102.
 — Einw. a. Siloxen. H. Kautsky, A. Hirsch, 170, 1.
 — Zähigkeit s. Lsgg. i. versch. Lsgs.-mitteln. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
Ionen. Adsorption a. Lsgg. K. C. Sen, 174, 275.
Ionendeformation. Bez. z. Rk.-verm. J. A. Hedvall, 170, 71.
Isomere, sterische. Zähigkeit d. Lsgg. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
Isomerie. Einfl. a. d. zerstreute Wirkg. v. Alkoholen a. Röntgenstrahlen. G. W. Stewart, M. Mannheimer, 171, 61.
Isomerie, optische, v. Kobaltaminen. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
 — v. α -Phenanthrolin-2-Äthylendiamin-Kobaltsalzen. F. M. Jaeger, 170, 370.
Isothermen d. Löslichkeit d. Nitrate v. K, Na, Ca i. bin. u. tern. Gemischen. Fr. Frowein, 169, 336.
 — d. Löslichkeit i. Syst. MgSO_4 - NaNO_3 - H_2O . A. Benrath u. a., 170, 257.
Isotope v. Blei; Atomgew. F. Lotze, 170, 213.
 — v. Kalium; Trennung durch ideale Dest.; K_{41} als Ursache d. Radioakt. G. v. Hevesy, M. Lögstrup, 171, 1.

K.

- Kalium**. Trennung d. Isotope K_{39} u. K_{41} durch ideale Dest.; K_{41} als radioakt. Bestandteil d. Kaliums. G. v. Hevesy, M. Lögstrup, 171, 1.
Kallumamalgam. Rk.-geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.
Kaliumcyanid. D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
Kalium-7-hydroxyd. Darst. D. M. Proskurnin, J. Kasarnowsky, 170, 301.
Kaliumnitrat. Lösl. (Gleichgew., het.) d. bin. Gemische m. NaNO_3 u. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ u. d. tern. Gemisches. Fr. Frowein, 169, 336.
Kalumpikrat. Verpuffungstemp., Einfl. v. Menge u. Erhitzungsgeschw. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
Kaliumsulfat. Rk. m. BaCl_2 i. Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.
Kaltbearbeitung. Einf. a. d. spez. Wärme v. Metallen. W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 171, 317.
 — v. Metallen; Einfl. a. d. Kleingefüge, d. elektr. Widerstand u. d. elast. Eigenschaften. G. Tammann, M. Straumanis, 169, 365.
Katalyse d. Bldg. v. Ammoniak durch Eisencyanide u. deren Zerfallsprodd. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
Ketten, galvanische, s. Elemente, galvanische.
Kieselsäure, aktive (Silicagel). Darst., Adsorptionsverm., Benetzungswärme. E. Berl, H. Burkhardt, 171, 102.
Kleingefüge v. Kupfer-Aluminium(Silicium-)Manganlegg.; Änderung b. Altern. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
 — v. Kupfer-Zinnlegg. M. Hansen, 170, 18.
 — v. Metallen; Änderung m. d. Kaltbearbeitung. G. Tammann, M. Straumanis, 169, 365.
Knallquecksilber. Verpuffungstemp., Einfl. v. Menge u. Erhitzungsgeschw.; Schlagempfindlichkeit. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
Kobalt. Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
 — Trenng. v. Eisen durch Hexamethylentetramin. P. Rây, A. K. Chattopadhyaya, 169, 99.
Kobaltamine (Co^{III}). 2-Äthylendiamin-1-Aquo-1-Chloro-Kobalt-1-sulfat-1,5-Hydrat. F. M. Jaeger, 170, 370.
 — 3-Äthylendiamin-Kobalt-4-chlorid-1-sulfat-5-Hydrat. Darst., Krist.-form. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
 — 3-Äthylendiamin-Kobalt-3-jodid-1-Hydrat. F. M. Jaeger, 170, 370.

- Kobaltammine (Co^{III}), α -Phenanthrolin-2-Äthylendiamin-Kobalt-3-d-campfersulfonat;** Darst., Krist.-form, Spaltg. i. opt. Isomere. F. M. Jaeger, 170, 370.
- **α -Phenanthrolin-2-Äthylendiamin-Kobalt-3-chlorat-1-Hydrat;** Darst., Krist.-form. F. M. Jaeger, 170, 370.
- **d- und l- α -Phenanthrolin-2-Äthylendiamin-Kobalt-3-chlorat-2-Hydrat.** F. M. Jaeger, 170, 370.
- **α -Phenanthrolin-2-Äthylendiamin-Kobalt-1-chlorid-1-sulfat-2-Hydrat.** F. M. Jaeger, 170, 370.
- **α -Phenanthrolin-2-Äthylendiamin-Kobalt-3-jodid;** Darst., Krist.-form; Spaltg. i. opt. Isomere. F. M. Jaeger, 170, 370.
- **α -Phenanthrolin-2-Äthylendiamin-Kobalt-3-nitrat;** Darst., Krist.-form. F. M. Jaeger, 170, 370.
- **2-(α -Phenanthrolin-2-Äthylendiamin-Kobalt)-3-sulfat-12-Hydrat;** Darst., Krist.-form. F. M. Jaeger, 170, 370.
- **2-(α -Phenanthrolin-2-Äthylendiamin-Kobalt)-3-d-tartrat-9-Hydrat;** Darst., Krist.-form, Spaltungsverss. F. M. Jaeger, 170, 370.
- **2-Triamino-triäthylamin-6-Äthylendiamin-3-Kobalt-9-perchlorat-1-Hydrat;** Darst., Krist.-form. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
- **2-Triamino-triäthylamin-6-Äthylendiamin-3-Kobalt-9-chlorid-6-Hydrat;** Darst., Krist.-form. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
- **2-(2-Triamino-triäthylamin-6-Äthylendiamin-3-Kobalt)-12-chlorid-3-sulfat-10-Hydrat;** Darst., Krist.-form. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
- **2-(2-Triamino-triäthylamin-6-Äthylendiamin-3-Kobalt-9-dithionat-18-Hydrat;** Darst., Krist.-form. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
- **2-Triamino-triäthylamin-6-Äthylendiamin-3-Kobalt-9-jodid-(1-Hydrat);** Darst., Krist.-form. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
- **2-Triamino-triäthylamin-6-Äthylendiamin-3-Kobalt-3-jodid-2-d-tartrat-3-Hydrat;** Darst., Krist.-form. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
- **2-Triamino-triäthylamin-6-Äthylendiamin-3-Kobalt-9-nitrat-4-Hydrat;** Darst., Krist.-form. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
- **2-(2-Triamino-triäthylamin-6-Äthylendiamin-3-Kobalt)-9-sulfat-8-Hydrat;** Darst., Krist.-form, Leitverm. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
- Kobalt-2-chlorid-2-Ammoniak.** Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Kobalt-2-cyanid.** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Kobalt-3-fluorid-3,5-Hydrat.** Prioritätsreklamation. G. A. Barbieri, F. Calzolari, 170, 109.
- Kobalt-3-Kalium-6-cyanid (Co^{III}).** D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Kobalt-4-Kalium-6-cyanid (Co^{II}).** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- 2-Kobalt-3-Nickel-12-cyanid (Co^{III}).** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Kobalt-1-oxyd.** Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
- Kobalt-2-selenid.** Kristallgitter, D. W. F. de Jong, H. W. V. Willems, 170, 241.
- 2-Kobalt-3-Zink-12-cyanid (Co^{III}).** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Kohle, aktive.** Adsorption v. HgCl₂, AgNO₃, AuCl₃; Best. d. adsorb. Stoffe durch Röntgenspektroskopie. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
- Kohlen-1-oxyd.** Einw. a. Natriumsulfat. P. P. Budnikoff, A. N. Sysojeff, 170, 225.
- Red., elektro-katalytisch, zu Formaldehyd. G. Fester, M. Schivazoppa, 171, 163.
- Kohlen-2-oxyd.** Adsorption durch TiO₂- und SnO₂-gel. N. J. Nikitin, W. J. Jurjew, 171, 281.
- Einw. a. Eisen. R. Schenck, Th. Dingmann, 171, 239.
- Kohlenstoff.** Dampfdruckformel; Smp., Kp., krit. Daten. J. J. van Laar, 171, 42.
- Einw. a. Natriumsulfat; Rk.-mechanismus. P. P. Budnikoff, A. N. Sysojeff, 170, 225.
- Einw. a. d. Oxyde v. Cu, Fe, Mn, Cd, Co, Ni usw. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
- Gleichgew. m. Fe u. O₂. R. Schenk, Th. Dingmann, 171, 239.
- Reduktionswirkung b. Adsorption v. HgCl₂, AgNO₃, AuCl₃ aus ihren Lsgg. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.

- Kohlenstoff-2-sulfid.** Zähigkeit s. Gemische m. Benzol od. Toluol. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
- Kolloid v. Aluminiumhydroxyd.** D. G. R. Bonnell, 169, 345.
- v. Eisen-3-hydroxyd; Erhitzungs- u. Entwässerungslinien. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- v. Eisen-3-hydroxyd; Verh. geg. Essigsäure; Adsorptionsverm., Peptisation. A. Krause, 169, 273.
- v. Palladium in Titan-4-hydroxyd. A. Gutbier, H. Weithase, 169, 264.
- Kolloide, lyophile.** Einfl. a. d. Red. v. AgNO_3 u. and. chem. Rkk. T. Ito, 170, 99.
- Einfl. a. d. Red. v. Goldchloridlsgg; Bldg. v. Goldsolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- Kolloidlösung v. Aluminiumhydroxyd.** D. G. R. Bonnell, 169, 345.
- v. Eisenacetat. A. Krause, 169, 273.
- v. Eisen-3-hydroxyd; Bldg. b. d. Hydrolyse v. FeCl_3 . E. Heymann, 171, 18.
- v. Gold; Bldg. i. Ggw. v. lyophilen Koll. durch Reduktion v. AuCl_3 . J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- v. Metallen i. Salzschnmelzen. W. Eitel, B. Lange, 171, 168.
- v. Silber ohne Schutzkolloid. A. Galecki, 170, 45.
- v. Silber ohne Schutzkoll. m. gleichen Teilen. J. Voigt, J. Heumann, 169, 140.
- v. Silber u. anderen Stoffen i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. T. Ito, 170, 99.
- Kolloidsynthese m. Titan-3-chlorid; Herst. v. Palladium-Titan-(4)-oxydhydrat-purpur.** A. Gutbier, H. Weithase, 169, 264.
- Kolorimeter s. Colorimeter.**
- Komplexsalze v. Kobalt m. neunwert. Ionen.** F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
- Komplexverbindungen v. Antipyrin m. Per-Chloraten u. Jodiden d. selt. Erden.** E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
- v. Berylliumchlorid m. Aminen. R. Fricke, F. Rübke, 170, 25.
- v. Eisencyaniden; therm. Zers.; Red. durch $\text{H}_2 + \text{N}_2$. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
- Konstitution d. natürl. Eisenoxydhydrate.** N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- v. 2-Silber-1-fluorid. A. Hettich, 170, 107.
- v. org. Stoffen; Einfl. a. d. zerstreue Wirkung. a. Röntgenstrahlen. G. W. Stewart, M. Mannheimer, 171, 61.
- Konstitutionsformeln.** Bezz. zu geometrischen Gebilden. N. S. Kurnakow, 169, 113.
- Kristallbautypus.** Einfl. a. d. Bldg. v. Mischkristallen. D. Balarew, 169, 257.
- Kristallform v. Berylliumsulfat-4-Hydrat.** R. Fricke, L. Havestadt, 170, 35.
- v. Calcium- u. Mangan-*ortho*-silicat. L. Tokody, 169, 51.
- v. Kobaltaminen m. Triamino-triäthylamin. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
- v. Triamino-triäthylaminchlorid. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
- Kristallgitter v. Berylliumsulfat-4-Hydrat.** R. Fricke, L. Havestadt, 170, 35; s. auch Kristallstruktur.
- Kristallgitterenergie v. Hydriden d. Alkali- u. Erdalkalimetalle.** J. Kasarnowsky, 170, 311.
- Kristallisationshöfe b. Kristallisieren v. Schwefel a. Lsgg.** G. Linck, E. Korinth, 171, 312.
- Kristallite v. Kupfer; Änderung ihrer Anordnung b. Ziehen; Einfl. d. Änderung auf andere Eigenschaften.** G. Tammann, M. Straumanis, 169, 365.
- Kristalloptik v. Calcium- u. Mangan-*ortho*-silicat.** L. Tokody, 169, 51.
- Kristallstruktur v. Berylliumoxalat-3-Hydrat.** L. Havestadt, 171, 351.
- v. Quecksilber-2-cyanid. R. Fricke, L. Havestadt, 171, 344; s. auch Kristallgitter.
- Kritische Daten v. Quecksilber u. Kohlenstoff.** J. J. van Laar, 171, 42.
- Kupfer.** Änderung d. Kristallitenanordnung, d. elast. Eigenschaften u. d. elektr. Widerstandes b. Kaltbearbeitung u. b. Erhitzen. G. Tammann, M. Straumanis, 169, 365.
- Atomgew., Neuberechnung. R. Ruer, 169, 251.
- Best., colorimetr., m. Selenzelle. A. Mickwitz, 171, 285.
- Dicke d. b. Erhitzen gebildeten Oxydschichten, best. durch Wägung u. a. d. Anlauffarben. G. Tammann, K. Bochow, 169, 42.

- Kupfer.** Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
 — Legg., bin., m. Eisen; Mischungslücke d. fl. Legg. A. Müller, 169, 272.
 — Legg., bin., m. Zinn; Zustandsdiagramm, Kleingef. M. Hansen, 170, 18.
 — Legg., tern., m. Aluminium u. Mangan; Vergütbarkeit, Härte, Leitverm., Kleingef. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
 — Legg., tern., m. Mangan u. Silicium; Leitverm., Härte. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
 — Nachweis nach dem Tüpfelverfahren. N. A. Tananaeff, Iw. Tananaeff, 170, 113.
Kupferabfälle. Elektrolytische Entzinnung i. NaCl- u. HCl-lsg. W. W. Stender, A. A. Iwanoff, 169, 399.
Kupfer-1-bromid. Rk. i. festem Zustand m. BaO. J. A. Hedvall, E. Gustafsson, 170, 80.
 — Rk. i. festem Zustand m. BaO; Bez. v. Rk.-verm. u. elektr. Leitverm. J. A. Hedvall, 170, 71.
Kupfer-1-chlorid. Rk. i. festem Zustand m. BaO. J. A. Hedvall, E. Gustafsson, 170, 80.
 — Rk. i. festem Zustand m. BaO; Bez. zw. Rk.-verm. u. elektr. Leitverm. J. A. Hedvall, 170, 71.
Kupfer-1-cyanid. D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
Kupfer-1-jodid. Rk. i. festem Zustand m. BaO; Bez. v. Rk.-verm. u. elektr. Leitverm. J. A. Hedvall, 170, 71.
Kupfer-1-Kalium-2-cyanid. D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
Kupfer-3-Kalium-4-cyanid. D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
Kupfer-1-oxyd. Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
Kupfersulfat. Rk. i. festem Zustand m. BaO. J. A. Hedvall, E. Gustafsson, 170, 80.
 — Red. durch versch. Stoffe i. Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.

L.

- Lanthan-per-chlorat.** Bas. Fraktionierung eines unreinen Materiales. E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
Lanthan-per-chlorat-6-Antipyrin. E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
Lanthan-3-jodid-6-Antipyrin. E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
Legierungen, binäre, v. Eisen u. Chrom; Passivitätsgrenze. G. Tammann, 169, 151.
 — v. Eisen m. Kupfer; Mischungslücke d. fl. Phase. A. Müller, 169, 272.
 — v. Gold m. Silber od. Kupfer; Giftwirkung a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
 — v. Kupfer m. Zinn; Zustandsdiagramm, Kleingef. M. Hansen, 170, 18.
 — v. Molybdän u. Wolfram; Lsgs.-geschw. G. Tammann, 169, 151.
 — v. Quecksilber m. Al, Zn, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Li, Na, K, Rb, Cs; Rk.-geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.
 — v. Zink m. Cadmium; Gleichgew. m. Schmelzen v. ZnCl_2 - CdCl_2 . R. Lorenz, G. Schulz, 170, 324.
 — v. Zinn m. Blei; Gleichgew. m. Schmelzen v. SnCl_2 - PbCl_2 . R. Lorenz, G. Schulz, 170, 320.
Legierungen, Heuslersche. Zustandsdiagramm, Ferromagnetismus, Alterung. O. Heusler, 171, 126.
Legierungen, ternäre, v. Aluminium m. Kupfer u. Mangan (Heuslerbronzen); Zustandsdiagramm, Magnetismus, Alterung. O. Heusler, 171, 126.
 — v. Kupfer m. Aluminium u. Mangan; Vergütbarkeit, Härte, Leitverm., Kleingef. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
 — — v. Kupfer-Mangan-Silicium; Härte, Leitverm. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
Leitvermögen, elektrisches, v. Eisen-3-chloridlsgg.; zeitl. Änderung. E. Heymann, 171, 18.
 — v. Kupfer-Mangan-Aluminium(Silicium-)legg.; Änderung b. Altern. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
 — d. Lsgg. v. 2-(2-Triamino-triäthylamin-6-Äthylendiamin-3-Kobalt)-9-sulfat F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.

- Leitvermögen, elektrolytisches**, v. Metallen; Änderung m. d. Kaltbearbeitung. G. Tammann, M. Straumanis, 169, 365.
- v. festen Stoffen; Bez. z. Rk.-verm. J. A. Hedvall, 170, 71.
- Lepidokrokit**. Erhitzungs- u. Entwässerungslinie; Konst. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- Licht**. Einfl. d. Intensität a. d. Oxydation v. org. SS. durch Chromsäure. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 169, 381.
- Lichtabsorption**. Best. m. Selenzellencolorimeter. A. Mickwitz, 171, 285.
- Lichtquanten**. Gültigkeit d. photochem. Äquivalenzgesetzes b. Oxydation v. org. SS. durch Chromsäure. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 169, 381.
- Lichtstrahlung** v. Flüss. b. adiab. Kompression. G. Tammann, C. Kröger, 171, 364.
- Liesegangsche Ringe**. Bez. zu Kristallisationshöfen. G. Linck, E. Korinth, 171, 312.
- Limonit**. Erhitzungs- u. Entwässerungslinie; Konst. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.
- Lithium**. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Hg. F. Oppenheimer, 171, 98.
- Lithiumamalgam**. Rk.-geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.
- Lithiumbromid**. Einfl. a. d. Gleichgew. d. Rk. $\text{Pb} + \text{SnBr}_2 \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{PbBr}_2$ im Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 247.
- Lithiumchlorid**. Einfl. a. d. Gleichgew. d. Rk. $\text{Sn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{SnCl}_2$. R. Lorenz, W. Fraenkel, P. Wolff, 171, 355.
- Löslichkeit** v. Calciumsulfat. P. P. Budnikoff, 170, 111.
- v. Eisen-*I*-sulfid. A. Mickwitz, 171, 285.
- v. Kalium-, Natrium-, Calciumnitrat, ihren bin. u. tern. Gemischen. Fr. Frowein, 169, 336.
- Magnesiumsulfat, Natriumnitrat, ihren Gemischen u. Verbb. A. Benrath u. a., 170, 257.
- v. Sauerstoff i. Eisen u. Eisen-*I*-oxyd. R. Schenck, Th. Dingmann, 171, 239.
- v. Sauerstoff i. Eisen bzw. i. Eisen-*I*-oxyd. C. Benedicks, H. Löfquist, 171, 231.
- Lösung** v. Blei i. fl. Bleichlorid; opt. Eigenschaften; Natur d. Lsg. W. Eitel, B. Lange, 171, 168.
- Lösungen, verdünnte**. Entropie. A. Landé, 171, 143.
- Lumineszenz** v. Flüss. b. adiab. Kompression. G. Tammann, C. Kröger, 171, 364.

M.

- Magnesium**. Potentiale d. m. H_2 beladenen Metalles. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
- Magnesiumamalgam**. Rk.-geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.
- Magnesiumchlorid**. Verh. geg. Al. R. Lorenz, G. Schulz, 171, 258.
- Zähigkeit s. Lsgg. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
- Magnesiumhydrid**. Bldgs.-wärme. J. Kasarnowsky, 170, 311.
- Magnesium-6-Natrium-4-sulfat (Vanthoffit)**. Löslichkeitsverhältnisse i. Syst. $\text{MgSO}_4\text{--NaNO}_3$. A. Benrath u. a., 170, 257.
- Magnesium-2-Natrium-2-sulfat-4-Hydrat (Astrakanit)**. Löslichkeitsverhältnisse i. d. Systst. $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2\text{SO}_4$ u. $\text{MgSO}_4\text{--NaNO}_3$. A. Benrath u. a., 170, 257.
- Magnesiumnitrat**. Löslichkeitsverhältnisse d. rez. Salzpaares $\text{Mg(NO}_3)_2\text{--Na}_2\text{SO}_4$. A. Benrath u. a., 170, 257.
- Magnesiumsulfat**. Löslichkeitsverhältnisse d. rez. Salzpaares $\text{MgSO}_4\text{--Na}_2(\text{NO}_3)_2$. A. Benrath u. a., 170, 257.
- Magnetismus** v. Cyaniden. W. Biltz u. a., 170, 161.
- v. Kupfer-Aluminium-Manganlegg. (Heuslerbronzen). O. Heusler, 171, 126.
- v. Stahl nach Abschrecken i. fl. Luft. K. Schroeter, 169, 157.
- Maleinsäure**. Zähigkeit d. Lsgg. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.

- Mangan.** Legg., tern., m. Aluminium u. Kupfer; Vergütbarkeit, Härte, Leitverm., Kleingef. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
- Legg., tern., m. Aluminium u. Kupfer (Heuslerbronzen); Zustandsdiagramm Magnetismus, Alterung. O. Heusler, 171, 126.
- Legg., tern., m. Al u. Cu (Heuslerbronzen); Zustandsdiagramm, Magnetismus, Alterung. O. Heusler, 171, 126.
- Legg., tern., m. Kupfer u. Silicium; Härte, Leitverm. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
- Nachweis nach dem Tüpfelverfahren. N. A. Tananaeff, Iw. Tananaeff, 170, 113.
- Trennung v. Eisen m. Hexamethylentetramin. P. Rây, A. K. Chattapadhyaya, 169, 99.
- Mangan-2-chlorid.** Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{MnS} + 2 \text{HCl}$. K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.
- Mangan-3-hydroxyd.** Bldg. durch Einw. v. $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ auf Mn'' . S. Orlowsky, 170, 184.
- Mangan-4-hydroxyd.** Adsorbens f. Cu'' . K. C. Sen, 171, 275.
- Manganionen (Mn'').** Verh. geg. $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -ionen i. Ggw. v. As_2O_3 als Induktor; Bldg. v. Mn''' . R. Lang, J. Zwerina, 170, 389.
- Verh. geg. $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -ionen i. saurer Lsg. R. Lang, 170, 387.
- Verh. gegen $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ -ionen; Übergang i. $\text{Mn}(\text{OH})_3$. S. Orlowsky, 170, 184.
- Mangan-3-Kalium-6-cyanid (Mn^{III}).** Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Mangan-2-oxyd.** Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
- 2-Mangan-1-ortho-silicat.** Kristallform, Kristalloptik, Smp., D., Smp. u. DD. d. Gemische m. Ca_2SiO_4 . L. Tokody, 169, 51.
- Mangansulfat.** Verh. geg. $\text{Cr}_2\text{O}_7''$ i. alk. Lsg. S. Orlowsky, 170, 184.
- Mangansulfid.** Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{MnS} + 2 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{MnCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$. K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.
- Martensit.** Bldg. a. Austenit durch fl. Luft. K. Schroeter 169, 157.
- Maßanalyse.** Oxydimetrie v. *Per*-Chlorat nach Red. m. TiCl_3 . E. Spitalsky, S. Jofa, 169, 309.
- Oxydimetrie v. Vanadin, Chrom u. Nitroverb. nach Red. m. Amalgam m. versch. Reduktionsmitteln u. Farbstoffen als Indikatoren. K. Someya, 169, 273.
- Maßanalyse, potentiometrische.** Oxydimetrie v. Gold m. Eisen-*I*-sulfat (auch i. Ggw. v. Cu, Hg od. Pb). E. Müller, F. Weisbrod, 169, 394.
- Massenwirkungsgesetz.** Anwdg. a. d. Gleichgew. d. Rk. $\text{Pb} + \text{SnBr}_2 \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{PbBr}_2$ i. Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 247.
- Anwdg. a. d. Gleichgew. d. Rk.: $\text{Sn} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SnCl}_2$ i. Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 320.
- Anwdg. a. d. Gleichgew. d. Rk.: $\text{Zn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnCl}_2$ i. Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 324.
- Metalle.** Auflösung i. Salzschnmelzen; Natur d. Lsg. W. Eitel, B. Lange, 171, 168.
- Bez. zw. Schmelzwärme u. Schwingungszahl. W. Herz, 170, 237.
- Einfl. d. Kaltbearbeitung auf elektr. Widerstand u. Gefüge. G. Tammann, M. Straumanis, 169, 365.
- Giftwirkung a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
- Verh. geg. SS. unter Druck; Änderung d. Potentials. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
- Methan.** Bldg. b. d. Einw. v. H_2 - N_2 -gemischen auf komplexe Eisencyanide u. deren Zerfallsprodd. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
- Methylalkohol.** Bez. zw. Oberflächenspannung u. Molekelzahl. W. Herz, 170, 233.
- Methylpropionsäure.** Addition v. Sulfit; Rk.-geschw. E. Hägglund, A. Ringbom, 169, 96.
- Ultra-Mikroskop** m. Erhitzungsvorrichtung. W. Eitel, B. Lange, 171, 168.
- Milchsäure.** Rk.-geschw. d. Oxydation durch Chromsäure i. Dunkeln u. i. Licht; Anwdg. d. photochem. Äquivalenzgesetzes. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 169, 381.
- Minerale.** Eisenhydroxyde, natürl.; Erhitzungs- u. Entwässerungslinien; Konst. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.

- Minerale.** Hydrargillit, Bauxit, Böhmit, Diaspor; Bezz. zueinander. G. F. Hüttig, E. v. Wittgenstein, 171, 323.
 — i. Syst. $\text{MgSO}_4\text{--NaNO}_3$; Löslichkeitsverhältnisse. A. Benrath u. a., 170, 257.
Mischkristalle v. Bariumsulfat m. KMnO_4 u. anderen Salzen; Theorie d. Bldg. D. Balarew, 169, 257.
 — v. 2-Calcium-1-ortho-silicat u. 2-Mangan-1-ortho-silicat. L. Tokody, 169, 51.
 — v. Eisen u. Chrom; Passivitätsgrenze. G. Tammann, 169, 151.
 — v. Kupfer-Aluminium-Mangan (Heuslerbronzen); Magnetismus, Alterung. O. Heusler, 171, 126.
 — v. Kupfer, Aluminium (Silicium), Mangan; Vergütbarkeit, Härte, Leitverm., Kleingef. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
 — i. Kupfer-Zinnlegg. M. Hansen, 170, 18.
 — v. Wolfram u. Molybdän; Lösungsgeschw. G. Tammann, 169, 151.
Molarraum v. Ammoniak u. krist. Ammoniumsalzen. W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
 — v. Cyaniden. W. Biltz u. a., 170, 161.
 — v. Fettsäuren u. ihren Ammoniumsalzen. W. Biltz, G. Balz, 170, 327.
 — v. org. Verbb.; Anwdg. z. Ber. d. Freiraumzahlen. W. Herz, 171, 14.
Molekularvolumen s. Molarraum.
Molybdän. Legg., bin., m. Wolfram; Lsgs.-geschw. G. Tammann, 169, 151.
Molybdän-4-Kalium-8-cyanid-2-Hydrat. D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
Molybdän-2-Nickel-8-cyanid. D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
Molybdän-2-Zink-8-cyanid. D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.

N.

- Naphthalin.** Zähigkeit s. Lsgg. i. versch. Lsgs.-mitteln. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
Natrium. Einfl. a. d. Oberflächenspannung v. Hg. F. Oppenheimer, 171, 98.
Natriumamalgam. Rk.-geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.
Natriumbromid. Einw. a. AgNO_3 i. Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.
Natriumcarbonat. Einfl. a. d. Natur v. Silberhydrosol. J. Voigt, J. Heumann, 169, 140.
Natriumchlorid. Zähigkeit s. Lsgg. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
Natrium-1-hydrid. Darst., D. M. Proskurnin, J. Kasarnowsky, 170, 301.
14-Natrium-12-niobat-Hydrat. Anwdg. z. quant. Fällung v. Nb_2O_5 aus ihren Lsgg. u. z. Trennung v. WO_3 . W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.
Natriumnitrat. Lösl. (Gleichgew., het.) d. bin. Gemische m. KNO_3 u. $\text{Ca(NO}_3)_2$ u. d. tern. Gemisches. Fr. Frowein, 169, 336.
 — Löslichkeitsverhältnisse d. rez. Salzpaares $\text{NaNO}_3\text{--MgSO}_4$. A. Benrath u. a., 170, 257.
2-Natrium-1-Hydro-phosphat. Rk. m. CaCl_2 , FeCl_3 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i. Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.
3-Natrium-1-ortho-phosphat. Rk. m. CaCl_2 , FeCl_3 u. $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ i. Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.
Natriumsilicat. Zers. durch Aniliniumchlorid z. Darst. v. Silicagel. E. Berl. H. Burkhardt, 171, 102.
Natriumsulfat. Löslichkeitsverhältnisse d. rez. Salzpaares $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--Mg(NO}_3)_2$. A. Benrath u. a., 170, 257.
 — Reduktion durch Kohle; Rk.-mechanismus. P. P. Budnikoff, A. N. Sysojeff, 170, 225.
3-Natrium-1-sulfat-1-nitrat-1-Hydrat (Darapskit). Löslichkeitsverhältnisse i. Syst. $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{--NaNO}_3$. A. Benrath u. a., 170, 257.
Natriumsulfid. Bldg. a. Na_2SO_4 u. Kohle. P. P. Budnikoff, A. N. Sysojeff, 170, 225.
 — Einw. a. AgNO_3 i. Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.
Natriumsulfit-7-Hydrat. Dampfdruck, Verwitterung. D. N. Tarassenkow, 169, 407.
8-Natrium-6-tantalat-Hydrat. Anwdg. z. quant. Fällung v. Ta_2O_5 aus s. Lsgg. u. z. Trennung v. WO_3 . W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.

- Neodym-*per*-chlorat-6-Antipyrin. E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
 Neodym-*per*-chlorat-6-Hydrat. E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
 Neodym-3-jodid-6-Antipyrin. E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
 Neodymsulfat-8-Hydrat. Absorptionsspektrum d. festen Salzes. L. Fernandes, 169, 267.
 Nernstscher Wärmesatz. Anwdg. a. Thermo- u. galv. Elemente m. festen Elektrolyten. H. Reinhold, 171, 181.
 Nickel. Dicke d. b. Erhitzen gebildeten Oxydschichten, best. durch Wägung u. a. d. Anlauffarben. Gesetz d. Dickenzunahme. G. Tammann, K. Bochow, 169, 42.
 — Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
 — Spez. Wärme vor u. nach Kaltbearbeitung. W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 171, 317.
 — Trennung v. Eisen durch Hexamethylentetramin. P. Rây, A. K. Chattopadhyaya, 169, 99.
 Nickel-2-cyanid. D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
 Nickel-2-Kalium-4-cyanid. D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
 Nickel-1-oxyd. Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
 2-Nickel-3-oxyd. Nichtexistenz. G. Lunde, 169, 405.
 — Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
 Nickeloxyd, schwarzes. Zusammensetzung. G. Lunde, 169, 405.
 Nickel-2-selenid. Kristallgitter, D. W. F. de Jong, H. W. V. Willems, 170, 241.
 Nickel-1-Zink-4-cyanid. D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
 Niobate. Fällung v. Nb_2O_5 aus ihren Lsgg. m. Natriumverbb. als $7 \text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{Nb}_2\text{O}_5$. W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.
 Niobsäure. Best., quant., durch Natriumsalze als $7 \text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{Nb}_2\text{O}_5$; Trenng. v. Wolframsäure. W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.
 p-Nitranilin. Best., maßanalyt., nach Red. m. CrCl_2 durch Fe^{+++} -salz. K. Somaya, 169, 273.
 Nitrate v. Kalium, Natrium u. Calcium; Lösl. d. bin. u. tern. Gemische. Fr. Frowein, 169, 336.
 p-Nitrophenol. Best., maßanalyt., nach Red. m. CoCl_2 durch Fe^{+++} -salz. K. Somaya, 169, 273.

O.

- Oberflächenspannung v. Benzol u. Methanol; Bezz. z. „Molekelzahl“. W. Herz, 170, 233.
 — v. Quecksilber u. v. Amalgamen d. Na, Li, Ca. F. Oppenheimer, 171, 98.
 Organische Stoffe. Freiraumzahlen. W. Herz, 171, 14.
 — Zerstreuende Wirkung a. Röntgenstrahlen., G. W. Stewart, M. Mannheimer, 171, 61.
 Oszillation d. Affinität b. d. aliph. ges. Dicarbonsäuren. W. Biltz, G. Balz, 170, 342.
 Oxalsäure. Rk. m. AuCl_3 i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
 Oxyd v. Kupfer, Eisen, Mangan, Cadmium, Kobalt, Nickel usw. Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
 Oxydationsgeschwindigkeit v. Metallen b. Erhitzen; Gesetz d. Zunahme d. Oxydschichtdicke. G. Tammann, K. Bochow, 169, 42.
 Oxydschichten auf Metallen; Best. ihrer Dicke durch Wägung u. aus den Anlauffarben; Gesetz ihres Wachstums. G. Tammann, K. Bochow, 169, 42.

P.

- Palladium. Anlauffarben b. Erhitzen in Luft u. b. anod. Polarisation. G. Tammann, J. Schneider, 171, 367.
 — Kolloidlsg., m. Hilfe v. Titan-3-chlorid hergestellt. A. Gutbier, H. Weithase, 169, 264.
 Palladium-1-oxyd. Bldg. b. Erhitzen v. Pd an Luft u. b. anod. Polarisation. G. Tammann, J. Schneider, 171, 367.
 Passivierung v. unedlen Metallen durch Wasserstoffbeladung. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
 Passivität v. Chrom; Mechanismus. G. Tammann, 169, 151.

- Passivitätsgrenze i. Mischkristallreihen Fe + Cr. G. Tammann, 169, 151.
- Phenanthren. Zähigkeit s. Lsgg. i. versch. Lsgs.-mitteln. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
- α -Phenanthrolin. Komplexverbb. m. Kobaltsalzen. F. M. Jaeger, 170, 370.
- Phenylpropionsäure. Addition v. Sulfit; Rk.-geschw. E. Hägglund, A. Ringbom, 169, 96.
- Phosphor. Anwdg. z. Darst. v. schuttkolloidfreien Silberkeimsolen. A. Galecki, 170, 45.
- Phosphorsäure. Einw. a. Calciumphosphate. C. Mückenberger, 169, 81.
- Photochemisches Äquivalenzgesetz. Anwdg. a. d. Rkk. zw. Chromsäure u. org. SS. i. Licht. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 169, 381.
- Peptisation v. Eisen-3-hydroxyd (bas. Eisenacetat) durch Essigsäure. A. Krause, 169, 273.
- Piezoluminescenz b. Flüssigkeiten. G. Tammann, C. Kröger, 171, 364.
- Pikrinsäure. Best., maßanalyt., nach Red. m. COCl_2 durch Fe^{+++} -salz. K. Somaya, 169, 273.
- Verpuffungstemp., Einfl. v. Menge u. Erhitzungsgeschw. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
- Platin. Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
- Potentiale d. m. H_2 beladenen Metalles. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
- Platzwechselreaktionen b. festen Stoffen; Bez. z. elektr. Leitverm. J. A. Hedvall, 170, 71.
- Polymorphie v. 2-Calcium-1-ortho-silicat. L. Tokody, 169, 51.
- v. Kupfer-Zinnlegg. M. Hansen, 170, 18.
- v. Schwefel. G. Linck, E. Korinth, 171, 312.
- Portlandcement s. Cement.
- Potential, galvanisches, v. Amalgamelektroden; Bez. z. Zersetzungsgeschw. d. Amalgams. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.
- v. $2\text{H}^+/\text{H}_2$ (neg. H^+ -ion). J. Kasarnowsky, 170, 311.
- v. Metallen m. Wasserstoffbeladung. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
- v. Thermo- u. galvan. Elementen m. festen Elektrolyten: $\text{Ag}/\text{AgX}/\text{Ag}-\text{Pb}/\text{PbX}_2/\text{Pb}-\text{Ag}/\text{AgX}/\text{X}_2-\text{Pb}/\text{PbX}_2/\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$). H. Reinhold, 171, 181.
- v. Zink, Eisen, Aluminium b. Auflösen i. SS. unter Druck. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
- Potential, thermoelektrisches, v. Elementen m. festen Elektrolyten; Messung, Berechnung, Theorie. H. Reinhold, 171, 181.
- Praseodym-per-chlorat-6-Antipyrin. E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
- Praseodymsulfat-8-Hydrat. Absorptionsspektrum d. festen Salzes. L. Fernandes, 169, 267.
- Pyrossole. Ultramikroskop, Verh. u. Konst. W. Eitel, B. Lange, 171, 168.

Q.

- Quantenwirkung b. d. Oxydation v. org. SS. durch Chromsäure. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 169, 381.
- Quecksilber. Änderung d. Oberflächenspannung durch Zusatz v. Na, Li, Ca. F. Oppenheimer, 171, 98.
- Dampfdruckformel; krit. Daten. J. J. van Laar, 171, 42.
- Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
- Legg. m. Al, Zn, Be, Mg, Erdalkali- u. Alkalimett.; Rk.-geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.
- Nachweis nach dem Tüpfelverfahren. N. A. Tananaeff, Iw. Tananaeff, 170, 113.
- Spez. W. d. flüssigen —. A. Magnus, 171, 73.
- Quecksilber-1-chlorid. Adsorption an akt. Kohle aus HgCl_2 -lsgg. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
- Smp. O. Ruff, R. Schneider, 170, 42.
- Quecksilber-2-chlorid. Adsorption an akt. Kohle; Best. d. adsorb. Stoffes durch Röntgenspektroskopie. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
- Quecksilber-2-chlorid. Rkk. m. N_2H_4 od. Na_2Si . Ggw. v. Gelatine. T. Ito, 170, 99.
- Quecksilber-2-cyanid. D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Kristallstruktur. R. Fricke, L. Havestadt, 171, 344.

- Quecksilberfulminat (Hg^{II}). Verpuffungstemp., Einfl. v. Menge u. Erhitzungsgeschw.; Schlagempfindlichkeit. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
 Quecksilber-2-Kalium-4-cyanid. D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.

R.

- Radioaktivität v. Kalium K_{41} . G. v. Hevesy, M. Lögstrup, 171, 1.
 Raumchemie v. Cyaniden. W. Biltz u. a., 170, 161.
 Reaktionen, chemische, zw. festen Stoffen; Bezz. zu d. elektr. Leitverm. fester Stoffe. J. A. Hedvall, 170, 71.
 — i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. T. Ito, 170, 99.
 Reaktionsgeschwindigkeit d. Addition v. Sulfit a. Propiolsäuren. E. Hägglund, A. Ringbom, 169, 96.
 — d. Oxydation v. Ni, Fe, Cu b. Erhitzen. G. Tammann, K. Bochow, 169, 42.
 — zw. zwei fl. Phasen (Zers. v. Amalgamen od. Diazoessigester in Bromoform durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, L. Cahn, 171, 82.
 Reaktionskinetik d. Oxydation v. organischen SS. durch Chromsäure im Dunkeln u. i. Licht. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 169, 381.
 Reaktionsmechanismus d. Hydrolyse v. Eisen-3-chlorid. E. Heymann, 171, 18.
 — d. Reduktion v. Metalloxyden durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
 Reaktionsordnung d. Oxydation v. org. SS. durch Chromsäure i. Dunkeln u. i. Licht. A. K. Bhattacharya, N. K. Dhar, 169, 381.
 Reaktionstemperatur zw. festen Stoffen, bestimmt a. Erhitzungslinien. J. A. Hedvall, E. Gustafsson, 170, 80.
 Reduktion v. Eisencyanidkomplexen durch $\text{H}_2\text{-N}_2$ -gemische. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
 — v. Goldchlorid i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden; Bldg. v. Goldhydrosolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
 — d. Oxyde v. Cu, Fe, Mn, Cd, Co, Ni usw. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
 — v. Quecksilber-2-chlorid, Silbernitrat u. Gold-3-chlorid b. Adsorption durch akt. Kohle. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
 Reduktion, elektro-katalytische, v. Kohlenoxyd; Bldg. v. HCOH . G. Fester, M. Schivazappa, 171, 163.
 Reibung, innere, s. Zähigkeit.
 Resistenzgrenze s. Einwirkungsgrenze.
 Reziprokes Salzpaar $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2(\text{NO}_3)_2$; Lösungsgleichgewichte. A. Benrath u. a., 170, 257.
 Röntgenogramm —. Berylliumoxalat-3-Hydrat. L. Havestadt, 171, 351.
 — d. a. Kohle adsorbierten Stoffe. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
 — v. Quecksilber-2-cyanid. R. Fricke, L. Havestadt, 171, 344.
 — s. a. Spektralanalyse.
 Röntgenstrahlen. Zerstreuung an fl. org. Stoffen. G. W. Stewart, M. Mannheimer, 171, 61.
 Rubidiumhydrid. Darst., D. M. Proskurnin, J. Kasarnowsky, 170, 301.
 Rührgeschwindigkeit. Einfl. a. d. Rk.-geschw. zw. 2 fl. Phasen. W. Fraenkel, E. Wengel, L. Cahn, 171, 82.

S.

- Säuren. Einw. a. Metalle unter Druck. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
 Salze, geschmolzene, als Lösungsmittel f. Metalle; Natur d. Lsg. W. Eitel, B. Lange, 171, 168.
 Salzpaar, reziprokes, $\text{MgSO}_4\text{-Na}_2(\text{NO}_3)_2$; Lösungsgleichgewichte. A. Benrath u. a., 170, 257.
 Sauerstoff. Lösl. i. Eisen u. Eisen-1-oxyd. C. Benedicks, H. Löfquist, 171, 231.
 — Lösl. i. Eisen u. Eisen-1-oxyd; Gleichgew. i. Syst. Fe-C-O_2 . R. Schenck, Th. Dingmann, 171, 239.
 Schlagempfindlichkeit v. Explosivstoffen. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
 Schmelzpunkt. Bezz. z. eutekt. P. i. Gemischen. E. Kordes, 169, 246.
 — v. Calcium- u. Mangan-ortho-silicat u. ihren Gemischen. L. Tokody, 169, 51.
 — v. Quecksilber-1-chlorid. O. Ruff, R. Schneider, 170, 42.

- Schmelzvorgang. Theorie. A. Magnus, 171, 73.
 Schmelzwärme s. Wärmetönung d. Schmelzens.
 Schwefel. Kristallisation a. Lsgg., Kristallisationshöfe; Polymorphe Formen. G. Linck, E. Korinth, 171, 312.
 Schwefelkohlenstoff s. Kohlenstoff-2-sulfid.
 Schwefel-2-oxyd. Einw. a. Chlorat. E. Spitalsky, S. Jofa, 169, 309.
 Schwefelsäure. Wasserdampfspannung. E. Berl, H. Burkhardt, 171, 102.
 Schwefelwasserstoff. Gleichgew., het., d. Rk. $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2 \text{HBr}$. K. Jellinek, L. Zucker, 171, 271.
 — Gleichgew., het., d. Rkk.: $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{MeS} + 2 \text{HCl}$ (Me = Cd, Mn, Ag₂). K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.
 Schwingungszahl. Bez. z. Schmelzwärme v. Metallen. W. Herz, 170, 237.
 Selenzelle. Anwdg. als Colorimeter. A. Mickwitz, 171, 285.
 Seltene Erden s. Erden, seltene.
 Silber. Adsorption a. akt. Kohle aus AgNO_3 -lsgg. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
 — Änderung d. elektr. Widerstandes b. Erhitzen v. gezogenen Drähten. G. Tammann, M. Straumanis, 169, 365.
 — Affinität d. Rkk.: $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 = \text{AgCl}$ u. $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{PbCl}_2 = \frac{1}{2} \text{Pb} + \text{AgCl}$. H. Reinhold, 171, 181.
 — Giftwirkung a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
 — Nachweis nach dem Tüpfelverfahren. N. A. Tananaeff, Iw. Tananaeff, 170, 113.
 — Pot. d. galv. Elemente $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{fest})/\text{Cl}_2$, $\text{Ag}/\text{AgBr}(\text{fest})/\text{Br}_2$ und $\text{Ag}/\text{AgCl}(\text{fest})/\text{PbCl}_2(\text{fest})/\text{Pb}$. H. Reinhold, 171, 181.
 — Pot. d. Thermoelemente $\text{Ag}/\text{AgX}(\text{fest})/\text{Ag}$ (X = Cl, Br, J). H. Reinhold, 171, 181.
 Silberacetylid. Verpuffungstemp., Schlagempfindlichkeit. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
 3-Silber-1-acetylid-1-nitrat. Verpuffungstemp. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
 Silberazid. Verpuffungstemp., Einfl. v. Menge u. Erhitzungsgeschw. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
 Silberbromid als fester Elektrolyt i. Thermo- u. galv. Elementen. H. Reinhold, 171, 181.
 Silberchlorid. Affinität u. Wärmetönung d. Rk.: $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{Cl} = \text{AgCl}$. H. Reinhold, 171, 181.
 — als fester Elektrolyt i. Thermo- u. galv. Elementen. H. Reinhold, 171, 181.
 — Gleichgew., het., d. Rk.: $2 \text{AgCl} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{HCl}$. K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.
 Silbereyanid. D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
 2-Silber-1-fluorid. Konst., Verh. geg. Hg. A. Hettich, 170, 107.
 Silberhydrosol. Herst. v. gleichteiligen ohne Schutzkolloid m. Keimen u. Hydrazin. J. Voigt, J. Heumann, 169, 140.
 — Herst. m. versch. Reduktionsmitteln i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. T. Ito, 170, 99.
 Silberjodid als fester Elektrolyt i. Thermo- u. galv. Elementen. H. Reinhold, 171, 181.
 Silber-1-Kalium-2-cyanid. D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
 Silberkeime. Anwdg. z. Darst. gleichteiliger Silberhydrosollsgg. J. Voigt, J. Heumann, 169, 140.
 Silberniträt. Adsorption durch akt. Kohle; Best. d. adsorb. Stoffes durch Röntgenspektroskopie. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
 — Red. durch versch. Stoffe i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. T. Ito, 170, 99.
 — Syst. m. Ammoniumnitrat-Wasser-Äthylalkohol; graph. Darst. i. d. Ebene. W. N. Lodočnikow, 169, 177.
 Silberoxyd. Red. s. Lsgg. m. Hydrazinhydrat zu Silberhydrosolen. J. Voigt, J. Heumann, 169, 140.
 Silbersole ohne Schutzkolloid. A. Galecki, 170, 45.
 2-Silber-1-sulfid. Gleichgew., het., d. Rk.: $2 \text{AgCl} + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{HCl}$. K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.

- 2-Silber-1-Zink-4-cyanid.** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Silicagel.** Darst., Adsorptionsverm., Benetzungswärme. E. Berl, H. Burkhardt, 171, 102.
- Silicat** v. Natrium; Einfl. a. d. Red. v. AuCl_3 m. versch. Stoffen; Bldg. v. Goldsolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- Silicium.** Legg., tern., m. Kupfer u. Mangan; Härte, Leitverm. Fr. Heusler, E. Dönnges, 171, 146.
- 6-Silicium-3-oxy-6-bromid.** H. Kautsky, A. Hirsch, 170, 1.
- 6-Silicium-3-oxy-6-hydrid.** Di- u. Tetra-Substitutionsprodukte. H. Kautsky, A. Hirsch, 170, 1.
- 6-Silicium-3-oxy-2-hydrid-4-bromid.** H. Kautsky, A. Hirsch, 170, 1.
- 6-Silicium-3-oxy-2-hydrid-2-bromid-2-acetat.** H. Kautsky, A. Hirsch, 170, 1.
- 6-Silicium-3-oxy-3-hydrid-2-bromid-1-acetat.** H. Kautsky, A. Hirsch, 170, 1.
- 6-Silicium-3-oxy-4-hydrid-1-jodid-1-acetat.** H. Kautsky, A. Hirsch, 170, 1.
- Silicium-4-hydroxyd.** Darst. aktiver Formen (Silicagel); Adsorptionsverm., Benetzungswärme usw. E. Berl, H. Burkhardt, 171, 102.
- Silicium-2-Natrium-6-fluorid.** Verh. geg. Al. R. Lorenz, G. Schulz, 171, 258.
- Siloxen.** Di- u. Tetra-Substitutionsprodukte. H. Kautsky, A. Hirsch, 170, 1.
- Sorption** v. Essigsäure durch Eisen-3-hydroxydgel. A. Krause, 169, 273.
- Spektralanalyse.** Absorptionsspektrum v. Pr- u. Nd-verbb. L. Fernandes, 169, 267.
- Röntgenspektroskopie d. a. akt. Kohle adsorbierten Stoffe. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
- s. auch Röntgenogramm.
- Spezifische Wärme** v. fl. Metallen; Theorie; Anwdg. a. Quecksilber. A. Magnus, 171, 73.
- v. Wolfram u. Nickel; Einfl. d. Kaltbearbeitung. W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 171, 317.
- Stärke.** Einfl. a. d. Red. v. AgNO_3 durch N_2H_4 . T. Ito, 170, 99.
- Einfl. a. d. Red. v. AuCl_3 m. versch. Stoffen; Bldg. v. Goldsolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- Stickstoff.** Bez. zw. Binnendruck u. Molekelzahl. W. Herz, 170, 233.
- Einw. s. Gemisches m. H_2 auf kompl. Eisencyanide u. deren Zerfallsprodd. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
- Strontiumamalgam.** Rk.-geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.
- Sulfide** v. Cadmium, Mangan, Silber; Gleichgew. d. Rk.: $\text{MeS} + 2 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$. K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.
- Sulfit.** Addition an Propiolsäuren; Rk.-geschw. E. Hägglund, A. Ringbom, 169, 96.
- Hypo-Sulfit ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$).** Anwdg. z. Red. v. Metallsalzen i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. T. Ito, 170, 99.
- Rk. m. AuCl_3 i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- Supranorit.** Adsorbens f. HgCl_2 , AgNO_3 , AuCl_3 ; Best. d. adsorb. Stoffe durch Röntgenspektroskopie. O. Ruff, F. Ebert, F. Luft, 170, 49.
- Systeme, binäre.** MgSO_4 - $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ - $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ - H_2O , $\text{Na}_2(\text{NO}_3)_2$ - Na_2SO_4 - H_2O , Na_2SO_4 - MgSO_4 - H_2O . Löslichkeitsgleichgewichte. A. Benrath u. a., 170, 257.
- Unabhäng. d. eutekt. Gleichungen v. Druck. E. Kordes, 169, 246.
- Systeme, polynäre.** Methode z. graph. Darst. i. d. Ebene. W. N. Lodočnikow, 169, 177.
- System, quaternäres.** KNO_3 - NaNO_3 - $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ - H_2O . Löslichkeitslinien. Fr. Frowein, 169, 336.
- Systeme, quintäre.** Methode z. graph. Darst. i. d. Ebene. W. N. Lodočnikow, 169, 177.
- System, ternäres.** MgSO_4 - NaNO_3 - H_2O ; Lösungsgleichgew. A. Benrath u. a., 170, 257.
- d. Nitrate v. K, Na, Ca m. W. Löslichkeitslinien. Fr. Frowein, 169, 336.
- Silbernitrat-Ammoniumnitrat-Wasser-Äthylalkohol; graph. Darst. i. d. Ebene. W. N. Lodočnikow, 169, 177.

T.

- Tannin.** Anwdg. z. Fällung v. WO_3 . W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.
 — Anwdg. z. Red. v. Metallsalzen i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. T. Ito, 170, 99.
 — Rk. m. AuCl_3 i. Ggw. v. lyophilen Kolloiden. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
Tantalate. Fällung v. Ta_2O_5 aus ihren Lsgg. m. Natriumverbb. als $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{Ta}_2\text{O}_5$. W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.
Tantalsäure. Best., quant., durch Natriumsalze als $4 \text{Na}_2\text{O} \cdot 3 \text{Ta}_2\text{O}_5$; Trenng. v. Wolframsäure. W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.
Thermodynamik v. galv. Elementen u. Thermoelementen m. festen Elektrolyten. H. Reinhold, 171, 181.
Thermoelemente m. festen Elektrolyten: $\text{Ag}/\text{AgX}/\text{Ag}$ u. $\text{Pb}/\text{PbX}_2/\text{Pb}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) E.M.K., Thermodynamik, Bez. z. galv. Elementen. H. Reinhold, 171, 181.
Thermokraft v. Elementen m. festen Elektrolyten; Messung, Berechnung, Theorie. H. Reinhold, 171, 181.
Titan-3-chlorid. Anwdg. z. Darst. v. Palladium-Titan-4-hydroxyd-purpur. A. Gutbier, H. Weithase, 169, 264.
Titan-2-oxyd-gel. Adsorbens für NH_3 , CO_2 , Aceton u. Benzol. N. J. Nikitin, W. J. Jurjew, 171, 281.
Toluol. Zähigkeit s. Gemische m. CS_2 . W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
Topologie. N. S. Kurnakow, 169, 113.
Tragant. Einfl. a. d. Red. v. AuCl_3 m. versch. Stoffen; Bldg. v. Goldsolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
Traubensäure. Zähigkeit ihrer Lsgg. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
Triamino-triäthylamin. Komplexsalze m. Kobaltamminen. F. M. Jaeger, P. Koets, 170, 347.
Trinitrokresol (1, 3, 2, 4, 6). Verpuffungstemp., Einfl. v. Menge u. Erhitzungsgeschw.; Schlagempfindlichkeit. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
Trinitrotoluol. Verpuffungstemp., Einfl. v. Menge u. Erhitzungsgeschw.; Schlagempfindlichkeit. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
Turjit. Erhitzungs- u. Entwässerungslinie; Konst. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.

U.

- Überspannung.** Einfl. a. d. Rk.-geschw. d. Zers. v. Amalgamen durch SS. W. Fraenkel, L. Cahn, 171, 82.
Umwandlung v. Kupfer-Zinnlegg. M. Hansen, 170, 18.
Uran. Atomgew.; Neubest. durch Analyse v. UCl_4 . O. Hönigschmid, W. E. Schilz, 170, 145.
Uran-4-chlorid. Reindarst.; D., Analyse z. Atomgew.-best. v. Uran. O. Hönigschmid, W. E. Schilz, 170, 145.
Uran-2-fluorid. Nichtexistenz. A. Sieverts, 170, 191.
Uran-1-oxy-2-fluorid-2-Hydrat. A. Sieverts, 170, 191.

V.

- Vanadin.** Best., maßanalyt. (auch neben Eisen), durch Red. m. Pb-amalgam u. Titration m. CuSO_4 od. Jod m. Safranin als Indicator. K. Someya, 169, 273.
Vanthoffit. Löslichkeitsverhältnisse i. Syst. MgSO_4 - NaNO_3 . A. Benrath u. a., 170, 257.
Verbindung, chemische. Bezz. z. Raum. N. S. Kurnakow, 169, 113.
Verdampfungswärme s. Wärmetönung d. Verdampfung.
Verpuffungstemperatur v. Explosivstoffen; Einfl. v. Menge u. Erhitzungsgeschw. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
Verwandtschaft, chemische. Größenänderung i. d. homologen Reihe d. aliph. ges. Dicarbonsäuren. W. Biltz, G. Balz, 170, 342.
Verwitterung v. Natriumsulfit-7-Hydrat. D. N. Tarassenkow, 169, 407.

W.

- Wärme, spezifische,** s. Spezifische Wärme.
Wärmeleitfähigkeit v. Wasserstoff, Vorlesungsapparat. E. Sokolowa, 170, 128.

- Wärmetönung** d. Benetzung v. Silicagel versch. Darst. E. Berl, H. Burkhardt, 171, 102.
- d. Bldg. v. AgCl u. PbCl_2 . H. Reinhold, 171, 181.
- d. Bldg. d. Ammonsalze v. aliphat. ges. Dicarbonsäuren. W. Biltz, G. Balz, 170, 342.
- d. Bldg. v. HCl . HBr . C. del Fresno, 170, 222.
- d. Bldg. v. Hydriden des Ammoniums u. Magnesiums. J. Kasarnowsky, 170, 311.
- d. Hydratation v. H^- . J. Kasarnowsky, 170, 311.
- d. Rk.: $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2 \text{HBr}$. K. Jellinek, L. Zucker, 171, 271.
- d. Rkk.: $\text{MeCl}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{MeS} + 2 \text{HCl}$ ($\text{Me} = \text{Cd}, \text{Mn}, \text{Ag}_2$). K. Jellinek, G. v. Podjaski, 171, 261.
- d. Schmelzens v. Mett.; Bez. z. Schwingungszahl. W. Herz, 170, 237.
- d. Verdampfung; Bez. z. Molekelzahl/ccm. W. Herz, 169, 173.
- Wasser.** Bez. zw. Verdampfungswärme u. Molekelzahl/ccm. W. Herz, 169, 173.
- Syst. m. Silbernitrat-Ammoniumnitrat u. Alkohol; graph. Darst. i. d. Ebene. W. N. Lodočnikow, 169, 177.
- Wasserdampfisothermen** an Silicagel. E. Berl, H. Burkhardt, 171, 102.
- Wasserglas.** Einfl. a. d. Red. v. AuCl_3 m. versch. Stoffen; Bldg. v. Goldsolen. J. Traube, D. Jacoby, 170, 85.
- s. auch Natriumsilicat.
- Wasserstoff.** Einfl. einer Beladung m. — auf Potential u. Auflsg. v. Mett. i. SS. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
- Einw. s. Gemisches m. N_2 auf kompl. Eiseneyanide u. deren Zerfallsprodd. A. Mittasch, E. Kuss, O. Emert, 170, 193.
- Wärmeleitfähigkeit; App. z. Demonstration. E. Sokolowa, 170, 128.
- Wasserstoffion H^- .** Größe. M. Proskurnin, J. Kasarnowsky, 170, 301.
- Normalpotential, Hydratationsenergie. J. Kasarnowsky, 170, 311.
- Weinsäure.** Rk.-geschw. d. Oxydation durch Chromsäure i. Dunkeln u. i. Licht; Anwdg. d. photochem. Äquivalenzgesetzes. A. K. Bhattacharya, N. R. Dhar, 169, 381.
- d-Weinsäure.** Zähigkeit ihrer Lsgg. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
- Widerstand, elektrischer,** s. Leitvermögen, elektrisches.
- Wismut.** Einfl. a. d. Gleichgew. d. Rk. $\text{Pb} + \text{SnBr}_2 \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{PbBr}_2$ im Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 247.
- Einfl. a. d. Gleichgew. d. Rk. $\text{Sn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{SnCl}_2$. R. Lorenz, W. Fraenkel, P. Wolff, 171, 355.
- Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
- Wolfram.** Legg., bin., m. Mo; Lsgs.-geschw. G. Tammann, 169, 151.
- Spez. Wärme vor u. nach Kaltbearbeitung. W. Geiss, J. A. M. van Liempt, 171, 317.
- Widerstandsänderung d. hart gezogenen Drahtes. G. Tammann, M. Straumanis, 169, 365.
- Wolfram-4-Kalium-8-cyanid-2-Hydrat.** D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Wolfram-2-Nickel-8-cyanid.** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Wolframsäure.** Trenng. v. Erdsäuren; Kritik d. Methoden. W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.
- Trenng. v. Ta_2O_5 u. Nb_2O_5 durch NaCl -lsg.; Best. m. Tannin u. Cinchonin. W. R. Schoeller, K. Jahn, 169, 321.
- Wolfram-2-Zink-8-cyanid.** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Wüstit.** Existenz? C. Benedicks, H. Löfquist, 171, 231.

X.

- Xanthosiderit.** Erhitzungs- u. Entwässerungslinie; Konst. N. S. Kurnakow, E. J. Rode, 169, 57.

Y.

- Yttrium-per-chlorat-6-Antipyrin.** E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.
- Yttrium-3-jodid-6-Antipyrin.** E. Wilke-Dörfurt, O. Schliephake, 170, 129.

Z.

- Zähigkeit** d. Lsgg. v. Jod, Naphthalin, Phenanthren i. versch. Lsgs.-mitteln, v. ster. Isomeren u. Salzen i. W., sowie v. Flüssigkeitsgemischen. W. Herz, G. Scheliga, 169, 161.
- Zement** s. Cement.
- Zersetzungstemperatur** v. Explosivstoffen; Bezz. z. wahren Verpuffungstemp. G. Tammann, C. Kröger, 169, 1.
- Zink.** Auflsg. i. Schwefels. unter Druck; Änderung d. Potentials dabei. G. Tammann, K. Bochow, 169, 33.
- Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
 - Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{Zn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnCl}_2$ i. Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 324.
 - Trenng. v. Eisen durch Hexamethylentetramin. P. Rây, A. K. Chattopadhyaya, 169, 99.
- Zinkamalgam.** Rk.-geschw. d. Zers. durch SS. W. Fraenkel, E. Wengel, 171, 82.
- Zinkehlrid.** Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{Zn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{ZnCl}_2$ i. Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 324.
- Zink-2-cyanid.** D., Mol.-raum. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Zink-2-Kalium-4-cyanid.** D., Mol.-raum, Magnetismus. W. Biltz u. a., 170, 161.
- Zinn.** Abscheidung aus Kupferabfällen durch Elektrolyse. W. W. Stender, A. A. Iwanoff, 169, 399.
- Giftwirkg. a. Bakterien. G. Tammann, W. Rienäcker, 170, 288.
 - Gleichgew. d. Rk. $\text{Sn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{SnCl}_2$ i. Ggw. v. Bi od. Alkalichloriden. R. Lorenz, W. Fraenkel, P. Wolff, 171, 355.
 - Gleichgew. d. Rk.: $\text{Sn} + \text{PbBr}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SnBr}_2$ (als Schmelze). R. Lorenz, G. Schulz, 170, 247.
 - Gleichgew. d. Rk.: $\text{Sn} + \text{PbCl}_2 \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{SnCl}_2$ i. Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 320.
 - Legg., bin., m. Kupfer; Zustandsdiagramm, Kleingef. M. Hansen, 170, 18.
- Zinn-2-bromid.** Gleichgew. d. Rk.: $\text{SnBr}_2 + \text{Pb} \rightleftharpoons \text{PbBr}_2 + \text{Sn}$ (als Schmelze). R. Lorenz, G. Schulz, 170, 247.
- Zinnbronzen.** Zustandsdiagramm, Kleingefüge. M. Hansen, 170, 18.
- Zinn-2-chlorid.** Gleichgew. d. Rk.: $\text{Pb} + \text{SnCl}_2 \rightleftharpoons \text{Sn} + \text{PbCl}_2$ i. Schmelzfluß. R. Lorenz, G. Schulz, 170, 320.
- Gleichgew., het., d. Rk.: $\text{Sn} + \text{CdCl}_2 \rightleftharpoons \text{Cd} + \text{SnCl}_2$ i. Ggw. v. Bi od. Alkalichloriden. R. Lorenz, W. Fraenkel, P. Wolff, 171, 355.
- Zinnoxyde.** Red. durch Kohle. G. Tammann, A. Sworykin, 170, 62.
- Zinn-2-oxyd-gel.** Adsorbens f. NH_3 , CO_2 , Aceton u. Benzol. N. J. Nikitin, W. J. Jurjew, 171, 281.
- Zugfestigkeit** v. Kupfer; Bezz. z. Kristallitenanordnung. G. Tammann, M. Straumanis, 169, 365.
- Zustandsdiagramme.** Bezz. z. geometrischen Gebilden. N. S. Kurnakow, 169, 113.
- d. Calcium-Mangan-ortho-silicatgemische; Schmelzlinie. L. Tokody, 169, 51.
 - v. Kupfer-Aluminium-Manganlegg. (Heuslerbronzen). O. Heusler, 171, 126.
 - v. Kupfer-Zinnlegg. M. Hansen, 170, 18.
 - v. polynären Systst.; graph. Darst. i. d. Ebene. W. N. Lodočnikow, 169, 177.
 - i. Syst. Fe-C-O₂. R. Schenck, Th. Dingmann, 171, 239.

Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Gegründet von GERHARD KRÜSS

Unter Mitwirkung von

W. BILTZ-Hannover, NIELS BJERRUM-Kopenhagen, J. N. BRÖNSTED-Kopenhagen, F. W. CLARKE-Washington, A. CLASSEN-Aachen, FRANZ FISCHER-Mülheim-Ruhr, F. A. GOOCH-New Haven, Connecticut (U. S. A.), F. HABER-Berlin-Dahlem, G. VON HEVESY-Freiburg i. B., K. A. HOFMANN-Berlin-Charlottenburg, O. HÖNIGSCHMID-München, F. M. JAEGER-Groningen, F. KEHRMANN-Lausanne, R. KREMANN-Graz, N. S. KURNAKOW-Leningrad, W. MANCHOT-München, F. MYLIUS-Berlin-Charlottenburg, W. NERNST-Berlin, FR. PANETH-Berlin, P. PFEIFFER-Bonn, W. PRANDTL-München, TH. W. RICHARDS-Cambridge, Mass. (U.S.A.), E. H. RIESENFELD-Berlin, A. ROSENHEIM-Berlin, V. ROTHMUND-Prag, O. RUFF-Breslau, R. SCHENCK-Münster i. W., A. STOCK-Karlsruhe i. B., A. THIEL-Marburg (Lahn), M. TRAUTZ-Heidelberg, C. TUBANDT-Halle, H. v. WARTENBERG-Danzig-Langfuhr, R. F. WEINLAND-Würzburg, L. WÖHLER-Darmstadt, R. ZSIGMONDY-Göttingen

herausgegeben von

G. Tammann

und

Richard Lorenz

In Göttingen

In Frankfurt a. M.



LEIPZIG - VERLAG VON LEOPOLD VOSS

Die Zeitschrift erscheint in zwanglosen Heften von verschiedenem Umfang. 4 Hefte bilden stets einen Band. Der Abonnementspreis beträgt pro Band Rm. 18.—

Ausgegeben am 12. Mai 1928

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
HERMANN REINHOLD: Über feste Ketten, insbesondere Thermoketten fester Elektrolyte. Mit 15 Figuren im Text. (27. Februar 1928.) . . .	181
C. BENEDICKS und H. LÖFQUIST: Zur Frage der Löslichkeit des Sauerstoffs in Eisen bzw. in Eisenoxydul (Oxoferrit, Wüstit). Mit 2 Figuren im Text. (20. Januar 1928.)	231
RUDOLFSCHENCK und TH. DINGMANN: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen VI. 7. Zur Frage der Löslichkeit des Sauerstoffs im Eisen. (Bemerkungen zu den Ausführungen der Herren C. BENEDICKS und H. LÖFQUIST.) Mit 5 Figuren im Text. (28. Februar 1928.)	239
RICHARD LORENZ und GEORG SCHULZ: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 10. Versuche zur Darstellung von schmelzflüssigen Gleichgewichten mit Aluminium als einer Komponente. (22. Februar 1928.)	258
KARL JELLINEK und GEORG VON PODJASKI: Über das heterogene Gleichgewicht zwischen Metallchloriden und Schwefelwasserstoff, bzw. Metallsulfiden und Chlorwasserstoff bei höheren Temperaturen. Mit 5 Figuren im Text. (25. Februar 1928.)	261
KARL JELLINEK und LEON ZUCKER: Über das heterogene Gleichgewicht: $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2\text{HBr}$ bei höheren Temperaturen. Mit 2 Figuren im Text. (25. Februar 1928.)	271
K. C. SEN: Wichtige Faktoren bei der Untersuchung der Adsorption aus Lösungen. (29. November 1927.)	275
N. J. NIKITIN und W. J. JURJEW: Absorption des Ammoniaks, der Kohlensäure, der Benzol- und Acetondämpfe durch Gele des TiO_2 und SnO_2 . Mit einer Figur im Text. (15. Februar 1928.)	281
A. MICKWITZ: Selenzellen als Colorimeter. Mit 4 Figuren im Text. (14. Februar 1928.)	285
G. LINCK und E. KORINTH: Über Diffusionsringe und Kristallisationshöfe. Mit einer Figur im Text. (1. März 1928.)	312
W. GEISS und J. A. M. VAN LIEMPT: Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die spezifische Wärme. (17. Februar 1928.)	317
GUSTAV F. HÜTTIG und EBERHARD VON WITTGENSTEIN: Zur Kenntnis des Systems Aluminiumoxyd/Wasser. Mit einer Figur im Text. (22. Februar 1928.)	323
R. FRICKE und L. HAVESTADT: Die Kristallstruktur des Quecksilbercyanides. (27. Februar 1928.)	344
L. HAVESTADT: Die Struktur des $\text{Be}(\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. (27. Februar 1928.)	351
RICHARD LORENZ, W. FRAENKEL und PAUL WOLFF: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 11. Zinn, Cadmium, Zinnchlorür, Cadmiumchlorid. Mit einer Figur im Text. (23. Februar 1928.)	355
G. TAMMANN und C. KRÖGER: Über das angebliche Leuchten von Flüssigkeiten bei ihrer adiabatischen Kompression. Mit 2 Figuren im Text. (3. März 1928.)	364
G. TAMMANN und J. SCHNEIDER: Das Anlaufen des Palladiums beim Erhitzen in Luft und bei anodischer Polarisation. Mit 3 Figuren im Text. (3. März 1928.)	367
ERWIN BIRK: Zu der Bemerkung von G. A. BARBIERI und F. CALZOLARI über Kobaltfluoridhydrat	372
Register für die Bände 169, 170, und 171.	373

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- W. CHLOPIN und A. POLESSITSKY: Beitrag zur Kenntnis der fraktionierten Kristallisation radioaktiver Stoffe. III. Mitteilung. (12. September 1927.)
E. DEISS und G. SCHICKOW: Über das Ferrohydroxyd. Das Sol des Ferrohydroxyds. (12. Oktober 1927.)
TADASHI ONODA: Studien über die Überspannung. IV. Die Messung der Minimumüberspannung aus der Stromspannungskurve. (7. Januar 1928.)
TADASHI ONODA: Studien über die Überspannung. V. Die Beziehung zwischen der minimalen Überspannung und der Stromdichte. (7. Dezember 1927.)
N. N. BISWAS und N. R. DHAR: Chemilumineszenz bei der Oxydation von Farbstoffen durch Ozon. (6. Februar 1928.)
Iw. TANANAEFF: Über die Einwirkung des gelben Blutlaugensalzes auf die Ca-Salze in Gegenwart von Essigsäure. (22. Februar 1928.)
MILDA PRYTZ: Komplexbildung in Stannochlorid und Stannochlorid-Lösungen. (22. Februar 1928.)
R. LANG: Über die Reaktion zwischen Chromsäure und Manganosalz. (22. Februar 1928.)
E. BIRK: Über Molekular und Atomvolumina. Dichtemessungen an Jodehloriden. (23. Februar 1928.)
W. BILTZ und C. FENDIUS: Über Molekular- und Atomvolumina. Über die Dichten von Chloriden des Urans, Wolframs und Molybdäns. (23. Februar 1928.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Manuskriptsendungen sind unter der Anschrift

Professor Dr. Richard Lorenz,

**Institut für physikalische Chemie der Universität
Frankfurt a. M., Robert Mayerstrasse 2**

einzusenden. Der Verlag bittet die Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzufassen und die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben. Die Drucklegung und Veröffentlichung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes.

Figuren sind in natürlicher Grösse beizufügen. Bei Aufnahmen auf das Format der Zeitschrift ist der Maßstab anzugeben.

Die in den genannten Arbeiten angegebene Literatur ist zu wiederholen. Die Abkürzungen sind mit „Z. anorg. Chem.“ zu versehen, nicht mit „Z.“.

Die Zeitschrift f. anorg. u. phys. Chem. ist zur Verfügung gestellt.

Die Zeitschrift f. anorg. u. phys. Chem. ist zur Verfügung gestellt.

Die Zeitschrift f. anorg. u. phys. Chem. ist zur Verfügung gestellt.

Die Zeitschrift f. anorg. u. phys. Chem. ist zur Verfügung gestellt.

Die Zeitschrift f. anorg. u. phys. Chem. ist zur Verfügung gestellt.

Die Zeitschrift f. anorg. u. phys. Chem. ist zur Verfügung gestellt.

Inhalt

Den Arbeiten ist in Klammern das Datum des Einlaufes bei der Redaktion beigelegt

	Seite
HERMANN REINHOLD: Über feste Ketten, insbesondere Thermoketten fester Elektrolyte. Mit 15 Figuren im Text. (27. Februar 1928.) . . .	181
C. BENEDICKS und H. LÖFQUIST: Zur Frage der Löslichkeit des Sauerstoffs in Eisen bzw. in Eisenoxydul (Oxoferrit, Wüstit). Mit 2 Figuren im Text. (20. Januar 1928.)	231
RUDOLFSCHENCK und TH. DINGMANN: Gleichgewichtsuntersuchungen über die Reduktions-, Oxydations- und Kohlungsvorgänge beim Eisen VI. 7. Zur Frage der Löslichkeit des Sauerstoffs im Eisen. (Bemerkungen zu den Ausführungen der Herren C. BENEDICKS und H. LÖFQUIST.) Mit 5 Figuren im Text. (28. Februar 1928.)	239
RICHARD LORENZ und GEORG SCHULZ: Gleichgewichte zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß. Nr. 10. Versuche zur Darstellung von schmelzflüssigen Gleichgewichten mit Aluminium als einer Komponente. (22. Februar 1928.)	258
KARL JELLINEK und GEORG VON PODJASKI: Über das heterogene Gleichgewicht zwischen Metallechloriden und Schwefelwasserstoff, bzw. Metallsulfiden und Chlorwasserstoff bei höheren Temperaturen. Mit 5 Figuren im Text. (25. Februar 1928.)	261
KARL JELLINEK und LEON ZUCKER: Über das heterogene Gleichgewicht: $\text{CdBr}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightleftharpoons \text{CdS} + 2\text{HBr}$ bei höheren Temperaturen. Mit 2 Figuren im Text. (25. Februar 1928.)	271
K. C. SEN: Wichtige Faktoren bei der Untersuchung der Adsorption aus Lösungen. (29. November 1927.)	275
N. J. NIKITIN und W. J. JURJEV: Absorption des Ammoniaks, der Kohlensäure, der Benzol- und Acetondämpfe durch Gele des TiO_2 und SnO_2 . Mit einer Figur im Text. (15. Februar 1928.)	281
A. MICKWITZ: Selenzellen als Colorimeter. Mit 4 Figuren im Text. (14. Februar 1928.)	285
G. LINCK und E. KORINTH: Über Diffusionsringe und Kristallisationshöfe. Mit einer Figur im Text. (1. März 1928.)	312
W. GEISS und J. A. M. VAN LIEMPT: Der Einfluß der Kaltbearbeitung auf die spezifische Wärme. (17. Februar 1928.)	317
GUSTAV F. HÜTTIG und E. des Systems Aluminium (22. Februar 1928.)	
R. FRICKE und L. HAVESTADT: cyanides. (27. Februar 1928.)	
L. HAVESTADT: Die des $\text{Be}(\text{COO})_2$	
RICHARD LORENZ, V. zwischen Metallen Zinnchlorür, Cad bruar 1928.)	
G. TAMMANN und C. I. keiten bei ihrer a (3. März 1928.)	
G. TAMMANN und J. S. hitzen in Luft un Text. (3. März 19	
ERWIN BIRK: Zu der über Kobaltfluorid	
Register für die Bände	

Bei der Redaktion eingegangene Arbeiten:

- W. CHLOPIN und A. POLESSITSKY: Beitrag zur Kenntnis der fraktionierten Kristallisation radioaktiver Stoffe. III. Mitteilung. (12. September 1927.)
E. DEISS und G. SCHICKOW: Über das Ferrohydroxyd. Das Sol des Ferrohydroxyds. (12. Oktober 1927.)
TADASHI ONODA: Studien über die Überspannung. IV. Die Messung der Minimumüberspannung aus der Stromspannungskurve. (7. Januar 1928.)
TADASHI ONODA: Studien über die Überspannung. V. Die Beziehung zwischen der minimalen Überspannung und der Stromdichte. (7. Dezember 1927.)
N. N. BISWAS und N. R. DHAR: Chemiluminescenz bei der Oxydation von Farbstoffen durch Ozon. (6. Februar 1928.)
Iw. TANANAEFF: Über die Einwirkung des gelben Blutlaugensalzes auf die Ca-Salze in Gegenwart von Essigsäure. (22. Februar 1928.)
MILDA PRYTZ: Komplexbildung in Stannochlorid und Stannochlorid-Lösungen. (22. Februar 1928.)
R. LANG: Über die Reaktion zwischen Chromsäure und Manganosalz. (22. Februar 1928.)
E. BIRK: Über Molekular und Atomvolumina. Dichtemessungen an Jodchloriden. (23. Februar 1928.)
W. BILTZ und C. FENDIUS: Über Molekular- und Atomvolumina. Über die Dichten von Chloriden des Urans, Wolframs und Molybdäns. (23. Februar 1928.)

Die Arbeiten werden in der Reihenfolge ihres Einlaufes abgedruckt, soweit nicht durch die Anfertigung von Figuren oder durch nicht rechtzeitige Rücksendung der Korrekturen Verzögerungen eintreten.

Manuskriptsendungen sind unter der Anschrift

Professor Dr. Richard Lorenz,

**Institut für physikalische Chemie der Universität
Frankfurt a. M., Robert Mayerstrasse 2**

einzusenden. Der Verlag bittet die Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzufassen und die Manuskriptblätter nur auf einer Seite zu beschreiben. Die Drucklegung und Veröffentlichung der Arbeiten erfolgt in der Reihenfolge des Einlaufes.

Abbildungen und Figuren. Alle Abbildungen und Figuren sind in natürlicher Größe auf gesonderten Blättern den Manuskriptsendungen beizufügen. Bei der Anfertigung der Zeichnungen ist Rücksicht auf das Format der Zeitschrift zu nehmen. Bei Figuren mit Koordinaten ist der Maßstab und die Bezeichnung der Koordinaten nicht zu vergessen.

Anmerkungen: Der Name des im Text genannten Autors ist zu wiederholen. Die Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie ist mit „Z. anorg. u. allg. Chem.“ zu zitieren, nicht mit „diese Zeitschrift.“

Klischees. Wenn von seiten der Herren Autoren der Zeitschrift f. anorg. u. allg. Chemie für den Druck ihrer Arbeiten Klischees zur Verfügung gestellt werden, so sind dieselben direkt an die

Buchdruckerei Metzger & Wittig in Leipzig, Hohe Strasse 1,
zu senden.

Sonderabzüge. Jedem Autor werden 50 Sonderabzüge mit Umschlag umsonst geliefert. Mehr gewünschte Sonderabzüge werden

bei einem Umfange bis zu $\frac{1}{2}$ Bogen mit je 15 Pfg.,

bei einem Umfange bis zu 1 Bogen mit je 20 Pfg.,

Umschlag mit je 5 Pfg. berechnet.

Anschrift des Verlages: Leopold Voss, Leipzig, Salomonstr. 18b.

Empfehlenswerte Bücher

Von den bei der Redaktion der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie eingehenden Schriften werden in dem nachstehenden Verzeichnis diejenigen angeführt, welche von der Redaktion für empfehlenswert gehalten werden.

Tabellen zu den Vorlesungen über allgem. und anorgan. Chemie von H. Staudinger unter Mitarbeit von A. Hensle. VIII, 226 Seiten mit Figuren. Karlsruhe 1927. G. Braun. Rm. 8.20, geb. Rm. 9.—

Über die Strukturformen des Meteoreisens und ihre spezielle Beeinflussung durch Umwandlung und beigemengten Phosphor von R. Vogel. II, 51 S. mit 11 Tafeln. Berlin 1927. Weidmannsche Buchhandlung. Rm. 7.—

Kremann, R., Mechanische Eigenschaften flüssiger Stoffe. (Handbuch d. Allgemeinen Chemie Band V.) XII, 597 S. mit 75 Abb. Leipzig 1928. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. Rm. 46.50, geb. Rm. 49.—

The Electronic Theory of Valency von N. V. Sidgwick. XII, 310 S. mit Fig. Oxford 1927. The Clarendon Press.

Hydrochloric Acid and Sodium Sulfate von N. A. Laury. 127 S. mit 25 Fig. New York 1927. The Chemical Catalog Company.

Phosphoric Acid von W. H. Waggaman. 370 S. mit 58 Fig. New York 1927. The Chemical Catalog Company.

Titanium von V. M. Thornton. 262 S. mit 26 Fig. New York 1927. The Chemical Catalog Company.

Les Méthodes physiques appliquées à la Chimie von P. Job. VIII, 251 S. mit 126 Fig. Paris 1926. Librairie Octave Doin.

Photochimie von A. Berthoud. VIII, 323 S. mit 12 Fig. Paris 1928. Librairie Octave Doin.

Das Gesetz der chemischen Massenwirkung

Seine thermodynamische Begründung und
Erweiterung auf mehrere flüssige Phasen

Von

Dr. phil., Dr. ing. e. h., Richard Lorenz

o. ö. Professor und Direktor des Instituts für physikalische Chemie, Frankfurt a. M.

X, 176 Seiten mit 13 Figuren im Text. 1927. gr. 8°.

Rm. 12.50, geb. Rm. 14.50

Das Werk enthält eine Reihe von Experimentaluntersuchungen über Gleichgewichte zwischen geschmolzenen Metallen und Salzen. Diese Arbeiten weisen den Weg zu einer rationellen Entfaltung einer Chemie kondensierter Systeme, in erster Linie des schmelzflüssigen Zustandes. Sie rollen das vermutlich älteste chemisch-technische Problem in neuer Form auf: Die Beziehung zwischen Weltall und Schlacke.

Außerdem enthält das Buch die thermodynamischen Arbeiten über die neue Form des Massenwirkungsgesetzes flüssiger Phasen mit einer historischen und sachlichen Besprechung des Massenwirkungsgesetzes überhaupt.

LEOPOLD VOSS / VERLAG / LEIPZIG

...